

**Synthese von Nitroxiden und Alkoxyaminen
und deren Einsatz
in der kontrollierten radikalischen Polymerisation**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Marc Bothe
aus Bad Harzburg

genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
23. April 2003

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Clausthal angefertigt.

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. J. Fertig

Hauptberichterstatte:

Prof. Dr. G. Schmidt

Berichterstatte:

Prof. Dr. A. Garming

Prof. Dr. A. van Herk

Dank

Frau Professor Schmidt
Herrn Professor Garming
Herrn Professor van Herk
den Kollegen
meinen Eltern
meiner Frau

à Sophie

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und der Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO) danke ich für die Einrichtung des Europäischen Graduiertenkollegs/European Graduate School „Microstructural Control in Free Radical Polymerization“, an dem ich von 2000 bis 2002 teilnehmen durfte.

Inhaltsübersicht

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
---	----------

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Radikalische Polymerisation und Copolymerisation	
2.1.1. Mechanismus und Kinetik der radikalischen Polymerisation	3
2.1.2. Copolymerisation.....	5
2.2. Kontrollierte Polymerisation	
2.2.1. Charakteristik lebender Polymerisationen	6
2.2.2. Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation	7
2.3. Nitroxid-kontrollierte radikalische Polymerisation	
2.3.1. Synthese und Eigenschaften von Nitroxiden.....	9
2.3.2. Synthese von Alkoxyaminen als unimolekulare Initiatoren	15
2.3.3. Kinetik und Reaktionsbedingungen	21
2.3.4. Monomere und Nebenreaktionen	24
2.4. Synthese spezieller Polymerstrukturen.....	26

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeine Versuchsbeschreibungen.....	29
3.2. Arbeitsvorschriften zur Synthese einzelner Verbindungen	31
3.3. Umsetzungen an endfunktionalisierten Polymeren	46
3.4. Verwendete Chemikalien.....	46
3.5. Geräteangaben.....	47

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Synthese von Nitroxiden	49
4.2. Erprobung aromatischer Nitroxide in der Polymerisation	54
4.3. Synthese von Alkoxyaminen	
4.3.1. Anwendung und Bewertung verschiedener Synthesewege.....	60
4.3.2. Untersuchung der Mangan-Salen-Katalyse zur Alkoxyaminsynthese	69
4.3.3. Einsatz des Katalysators zur Synthese spezieller Alkoxyamine	76
4.4. Reaktionen an Alkoxyaminen und Polymer-Endgruppen	
4.4.1. Umsetzungen an funktionalisierten Alkoxyaminen.....	80
4.4.2. Herstellung von endfunktionalisierten Polymeren	82
4.4.3. Polymerisation mit Alkoxyamin-Monomeren	89
4.5. Kontrollierte biradikalische Polymerisation	
4.5.1. Untersuchung des Doppelwachstums	96
4.5.2. Zweischriffsynthese von ABA-Triblockcopolymeren	107
5. Zusammenfassung	112

ANHANG

A. Versuchsdaten	114
B. Spektren	119
C. Verzeichnis der Abkürzungen.....	126
D. Literaturverzeichnis	128

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Im Zuge des technologischen Fortschritts stellen sich ständig neue und höhere Anforderungen an spezielle Materialien. Synthetische Polymere^[1] – Kunststoffe – gehören zu den vielseitigsten und weitestverbreitetsten modernen Werkstoffen. Ihr Anwendungsgebiet umfaßt einen Bereich, der von Massenerzeugnissen wie Polyethylen über Funktionspolymere wie Polycarbonate bis hin zu Hochleistungspolymeren wie den Aramiden abgedeckt wird. Die Mannigfaltigkeit ihrer spezifischen Eigenschaften liegt einerseits in der breiten Auswahl der Grundbausteine, der Monomere, begründet. Andererseits können diese Eigenschaften aber auch bei einer vorgegebenen Kunststoffsorte durch Variation der Prozeßparameter der Herstellung sowie durch nachträgliches Modifizieren, Mischen und Zusammenstellen in einem weiten Bereich je nach Anforderung eingestellt werden. Letzteres erweist sich häufig als das wirtschaftlichere Verfahren, da somit die preisgünstigen Standardmonomere Verwendung finden können.

Unter den industriellen Polyreaktionen nimmt die radikalische Polymerisation^[1,2] einen bedeutenden Rang ein. Ihr Vorteil liegt in der einfachen Durchführbarkeit. So sind die Anforderungen an die Reinheit der Ausgangssubstanzen wesentlich geringer als bei ionischer Polymerisation. Im Gegensatz zu Polyaddition und Polykondensation ist sie leichter zu steuern und liefert schon bei kleinen Umsätzen hohe Molmassen. Daher ist sie in der Polymertechnik die Methode der Wahl, wenn die betreffenden Monomere radikalisch polymerisierbar sind.

Neuere Methoden, die unter dem Begriff „lebende“ oder „kontrollierte“ radikalische Polymerisation^[2,3,4] zusammengefaßt werden, verbinden ökonomische und verfahrenstechnische Vorteile der radikalischen Polymerisation mit den Möglichkeiten, die lebende (ionische) Polymerisationen hinsichtlich der Strukturkontrolle über das Produktpolymer bieten. So lassen sich Makromoleküle mit je nach Umsatz genau einstellbarer und sehr einheitlicher Molmasse synthetisieren. Zugleich ermöglichen diese Methoden die Herstellung von Blockcopolymeren und Gradientenpolymeren. Durch spezielle Initiatoren können die Endgruppen der erhaltenen Polymere mit einer Vielzahl von Funktionalitäten versehen werden, was wiederum zu weiteren Umsetzungen und Reaktionen der Makromoleküle Gelegenheit gibt.

Eine der wichtigsten Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation ist die Polymerisation mit Hilfe von stabilen Radikalen^[5] (*stable free radical polymerization* – SFRP), speziell mit Nitroxiden (*nitroxide-mediated radical polymerization* – NMRP). Die dabei Verwendung findenden Nitroxide können als stabile Radikale mit dem Makroradikal während der Polymerisation reversibel kombinieren, so daß ein großer Teil der Makromoleküle als „schlafende Ketten“ der irreversiblen Abbruchreaktion entzogen ist. Für die NMRP können diese Nitroxide zusammen mit einem konventionellen Radikalinitiator als Initiatorsystem eingesetzt werden; es können aber auch Alkoxamine, die synthetisch von den Nitroxiden aus zugänglich sind, als sogenannte

unimolekulare Initiatoren zum Start der Polymerisation verwendet werden. Die Vorteile der unimolekularen Initiatoren liegen darin begründet, daß durch sie die initiierende Radikalspezies genau definiert ist und in exakt gleicher Anzahl vorliegt wie das terminierende Nitroxid-Radikal. Daher eignen sich Alkoxyamine besonders für kinetische Untersuchungen, als niedermolekulare Modellsubstanzen für die terminierte Polymerkette, zur Einführung funktioneller Gruppen am Kettenende sowie – im Falle von bi- oder polyfunktionellen Alkoxyaminen – als Ausgangsstoffe eines speziellen Molekülaufbaus.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Beiträge zur Nitroxid-kontrollierten radikalischen Polymerisation. Zusätzlich zu den bisher für die NMRP verwendeten aliphatischen Nitroxiden soll der Einsatz aromatischer Nitroxide erprobt werden. Dazu sind ausgewählte Vertreter dieser Stoffklasse zu synthetisieren und in Polymerisationsversuchen anzuwenden. Ihre Fähigkeit, die radikalische Polymerisation nach dem Prinzip der reversiblen Terminierung zu kontrollieren, kann durch Charakterisierung der erhaltenen Polymere und kinetische Untersuchungen überprüft werden.

Des weiteren sind verschiedene Methoden zur Herstellung von Alkoxyaminen aus Nitroxiden zu erproben, zu bewerten und gegebenenfalls zu optimieren. Es ist den Fragestellungen nachzugehen, inwieweit die Einführung funktioneller Gruppen möglich ist, ob die jeweiligen Synthesewege auch für mehrfunktionelle Alkoxyamine anwendbar sind und bei welchen der Synthesen Maßstabsvergrößerungen ökonomisch sinnvoll erscheinen.

Die hergestellten Alkoxyamine sind in der NMRP einzusetzen, wobei anhand von Umsatz- und Molmassenbestimmungen ihr Verhalten bewertet werden kann. Resultierende Produktpolymere mit endständigen funktionellen Gruppen sind hinsichtlich ihres Funktionalisierungsgrades und der weiteren Reaktivität zu betrachten. Als spezieller Fall ist die Herstellung eines bifunktionellen Alkoxyamins zu untersuchen. Es ist der Frage nachzugehen, ob sich eine kontrollierte biradikalische Polymerisation nachweisen läßt und inwiefern dadurch der Zugang zu ABA-Triblockcopolymeren in zwei Polymerisationsschritten möglich ist.

Weiterhin soll die Synthese und der Einsatz von Alkoxyamin-funktionalisierten Monomeren untersucht werden, die nach dem Einbau in ein durch radikalische Polymerisation hergestelltes Polymer als Initiatoren unter den Bedingungen der NMRP wirken können. Dabei sind verschiedenartige Reaktivitäten der Monomere durch Variation der polymerisierbaren Doppelbindung anzustreben. Das Verhalten kann durch Copolymerisationsversuche mit Standardmonomeren und Charakterisierung der Produkte bestimmt werden.

2. Theoretische Grundlagen

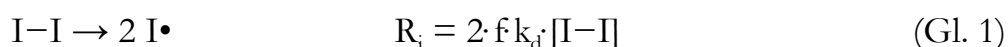
2.1. Radikalische Polymerisation und Copolymerisation

2.1.1. Mechanismus und Kinetik der radikalischen Polymerisation

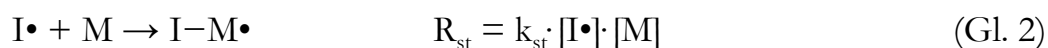
Bei der radikalischen Polymerisation^[2,3] handelt es sich mechanistisch um die Anlagerung von Monomereinheiten an eine aktive Polymerkette, kinetisch um eine radikalische Kettenreaktion. Die zugrundeliegenden Teilschritte sind daher Initiierung, Wachstum und Kettenabbruch; sie sollen im folgenden kurz erläutert werden.

Zum Start der Reaktion ist es notwendig, daß Radikale erzeugt werden. Dies geschieht in der Regel durch Zugabe von Initiatoren, die in der Wärme oder unter Bestrahlung radikalbildend zerfallen. Meist werden aliphatische Azoverbindungen oder organische Peroxide genutzt. Des weiteren ist die Initiierung durch Redoxinitiatoren wie $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$, durch molekularen Sauerstoff oder durch ionisierende Strahlung möglich.

Im Falle von Azoverbindungen wie des häufig verwendeten α,α' -Azobisisobutyronitrils (AIBN) und Dialkylperoxiden kann von einer Zerfallskinetik erster Ordnung ausgegangen werden. Es entstehen tertiäre Kohlenstoffradikale bzw. Sauerstoffradikale. Schematisch findet die Reaktion

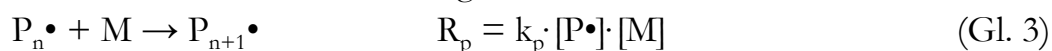


statt, wobei ein Radikalausbeutefaktor f berücksichtigt werden muß ($f < 1$). Die entstandenen Initiatorradikale $\text{I}\cdot$ können sich an Monomere M anlagern. Es bilden sich in der eigentlichen Startreaktion Monomer-Radikale $\text{I-M}\cdot$:



In manchen Fällen wird das Initiatorfragment nicht in die Polymerkette eingebaut, sondern überträgt zuvor seine Radikalfunktion auf Monomer- oder Lösungsmittelmoleküle. Bei thermischer radikalischer Polymerisation werden die initiiierenden Radikale aus dem Monomer erzeugt; dieser Mechanismus ist vor allem bei Styrol und einigen seiner Derivate und Homologen stark ausgeprägt. Diacylperoxide und Hydroperoxide können auch einem induzierten Zerfall unterliegen. Dibenzoylperoxid (BPO) zerfällt in Gegenwart von Aminen (sog. Promotoren) mit stark erhöhter Geschwindigkeit; für Hydroperoxide wirken Übergangsmetallionen als Zerfallskatalysatoren.

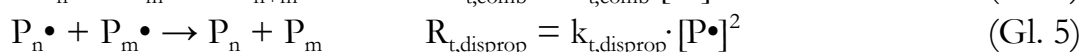
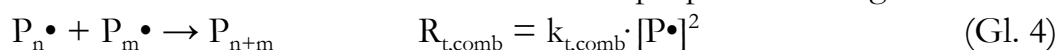
Die weitere Reaktion von Monomer mit dem Monomer-Radikal $\text{I-M}\cdot$ führt zu Oligo- und Polymerradikalen $\text{P}\cdot$ mit der Kettenlänge n ; dies ist die Wachstumsreaktion:



Die radikalische Homopolymerisation ist im wesentlichen bei Molekülen mit Kohlenstoff-Doppelbindung möglich, daneben gibt es Beispiele radikalischer Polymerisation von gespannten Ringen und heteroanaloger Doppelbindungen, welche bisher nur wissenschaftliches Interesse besitzen. Es eignen sich allerdings nicht alle $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen;

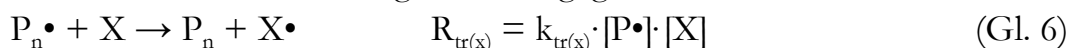
das jeweilige Reaktionsvermögen hängt von thermodynamischen, kinetischen und mechanistischen Voraussetzungen ab. Außer der Stammverbindung Ethylen können generell Vinyl-, Vinyliden-, Methacryl- und Acrylverbindungen sowie 1,3-Diene radikalischen Kettenwachstum aufrechterhalten. Ungesättigte Verbindungen, die nicht homopolymerisieren, sind mitunter als Comonomere sehr reaktiv, wie zum Beispiel Maleinsäureanhydrid, das mit Styrol mit sehr hoher Wachstumsgeschwindigkeit ein alternierendes Copolymer bilden kann.

Zur **Abbruchreaktion** kommt es, wenn sich zwei Polymerradikale begegnen. Dabei reagieren sie entweder unter Kombination oder Disproportionierung:



Die Abbruchkoeffizienten werden gemeinhin zu einem summarischen k_t zusammengefaßt, da beide Reaktionen für die Kinetik gleiche Resultate liefern. Der Unterschied besteht in der durchschnittlich verdoppelten Molmasse bei Kombination und im entsprechenden Einfluß auf die Molmassenverteilung. Welcher der Mechanismen vorherrscht, ist hauptsächlich von der Monomersorte abhängig; so wird bei Styrol annähernd vollständige Kombination beobachtet, während Methylmethacrylat zum größeren Anteil Disproportionierung eingeht.

Weitere Reaktionen, die das Wachstum des individuellen Polymerradikals beenden, sind die **Kettenübertragungsreaktionen**. Bei ihnen bleibt die kinetische Kette erhalten, weil die Radikalfunktion lediglich weitergegeben wird:



Dies kann Übertragung zum Monomer, zum Lösungsmittel, zum Polymer oder zu einem eigens hinzugefügten Übertragungsreagenz sein. Übertragung zum Polymer führt zu Verzweigungsstellen. In den anderen Fällen kommt es zu einer Verringerung des zahlenmittleren Polymerisationsgrades. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten einer Übertragungsreaktion k_{tr} und der Wachstumsreaktion k_p ist der jeweilige Übertragungskoeffizient C :

$$C_x = k_{tr(x)} / k_p \quad (\text{Gl. 7})$$

Für die Herleitung der idealen Kinetik der radikalischen Polymerisation werden nur die Elementarreaktionen Initiatorzerfall und Start, Wachstum und Abbruch berücksichtigt. In der Regel bildet sich nach sehr kurzer Zeit ein stationärer Zustand der Radikalkonzentrationen aus. Werden die Molmassen- und Umsatzabhängigkeit von k_p und k_t nicht berücksichtigt, ergibt sich aus der Stationarität bezüglich $[I \bullet]$ und $[P \bullet]$ und Gl. 1 bis 5 für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$R_p = -d[M]/dt = k_p \cdot \{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I-I] / k_t\}^{1/2} \cdot [M] \quad (\text{Gl. 8})$$

Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt daher mit der Wurzel der Initiatorkonzentration zu. Abweichungen von der idealen Kinetik werden u. a. durch den Geleffekt verursacht: Wegen der behinderten Beweglichkeit der Polymerradikale bei hohem Um-

satz und großen Kettenlängen nimmt k_t stark ab und R_p somit zu. Auch Polymerverzweigungen, Übertragungsreaktionen und induzierter Initiatorzerfall bewirken eine nichtideale Kinetik.

Die bei der radikalischen Polymerisation entstehenden Polymere besitzen eine charakteristische Molmassenverteilung, da aufgrund der statistischen Natur der Wachstums- und Abbruchprozesse keine einheitliche Kettenlänge erzeugt wird. Aus diesen Verteilungen lassen sich verschiedene Mittelwerte berechnen, darunter als wichtigste die zahlenmittlere und die massenmittlere Molmasse M_n und M_w . Ihr Quotient ist die Polydispersität (Gl. 11), ein Maß für die Uneinheitlichkeit der Verteilung.

$$M_n = (\sum_i N_i \cdot M_i) / (\sum_i N_i) \quad (\text{Gl. 9})$$

$$M_w = (\sum_i N_i \cdot M_i^2) / (\sum_i N_i \cdot M_i) \quad (\text{Gl. 10})$$

$$PD = M_w / M_n \quad (\text{Gl. 11})$$

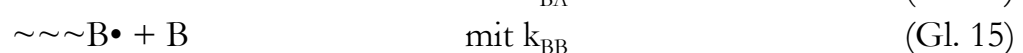
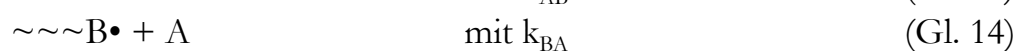
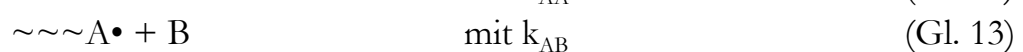
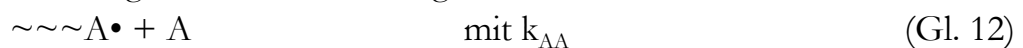
Dabei ist N_i die Anzahl der Moleküle mit der Molmasse M_i .

Beim idealen Mechanismus der radikalischen Polymerisation unter Kettenabbruch durch Disproportionierung wird eine Schulz-Flory-Verteilung der Molmassen erhalten. Diese Verteilung besitzt eine Polydispersität $PD = 2$. In der Praxis werden meist breitere Verteilungen erhalten, weil von der idealen Kinetik abgewichen wird. Im Falle des Abbruchs durch Kombination verengt sich die Molmassenverteilung, so daß im idealen Fall ein Wert von $PD = 1,5$ erreicht wird.

2.1.2. Copolymerisation

Werden bei einer Polyreaktion mehrere Monomersorten in ein Makromolekül eingebaut, so findet Copolymerisation^[2] statt. Dies führt zu chemisch uneinheitlichen Produkten, da aufgrund unterschiedlicher Reaktivität sowohl Polymermoleküle mit variierendem Gehalt der Monomereinheiten entstehen können als auch die Monomerverteilung innerhalb eines einzelnen Polymermoleküls charakteristische Abfolgen zeigen kann.

Zur Beschreibung einer Copolymerisation werden alle denkbaren Einzelwachstumsschritte betrachtet und miteinander in Beziehung gesetzt. Dabei werden ein homogener Reaktionsraum und die Irreversibilität der Wachstumsschritte vorausgesetzt. Im einfachsten Fall liegen zwei Monomersorten A und B in der Reaktionsmischung vor. Wird die Anlagerung eines weiteren Monomermoleküls nur durch die letzte Einheit der wachsenden Polymerkette kontrolliert, so gibt es vier Reaktionsmöglichkeiten, denen jeweils ein Geschwindigkeitskoeffizient k zugeordnet wird:



Die relativen Reaktivitäten der beiden Monomere, die r -Werte, ergeben sich aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten für einen Homo- und Heterowachstumsschritt am jeweiligen Kettenende:

$$r_A = k_{AA}/k_{AB} \quad (\text{Gl. 16})$$

$$r_B = k_{BB}/k_{BA} \quad (\text{Gl. 17})$$

Dieser Ansatz ist das sogenannte Terminal-Modell, es folgt einer Markow-Statistik 1. Ordnung. Zur Beschreibung der Copolymerzusammensetzung ist es für fast alle Fälle binärer Copolymerisate genügend, nicht aber zur Modellierung der Kinetik, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeiten können nicht ausreichend genau beschrieben werden.

Anhand der r -Werte lassen sich Aussagen über das Reaktionsverhalten einer Mischung aus zwei Monomersorten machen. Die Copolymerisationsgleichung nach Mayo und Lewis gibt die differentielle Zusammensetzung des Copolymers $d[A]/d[B]$ als Funktion der momentanen Verhältnisse der Monomerkonzentrationen $[A]$ und $[B]$ an:

$$d[A]/d[B] = (1+r_A \cdot [A]/[B]) / (1+r_B \cdot [B]/[A]) \quad (\text{Gl. 18})$$

Bei unterschiedlich reaktiven Comonomeren verschiebt sich daher ihr Konzentrationsverhältnis im Verlauf der Reaktion, insofern keine Zudosierung stattfindet. Da bei der radikalischen Polymerisation die Lebenszeit der einzelnen aktiven Ketten (ca. 1 s) sehr viel kleiner ist als die Reaktionszeit (mehrere Stunden), entstehen zu jedem Zeitpunkt Copolymerketten, die nach Gl. 18 dem aktuellen Konzentrationsverhältnis entsprechen. Insgesamt wird ein chemisch uneinheitliches Produkt erhalten, also eine Mischung von Copolymeren verschiedener Zusammensetzung, mitunter bis hin zu Homopolymer. Eine Ausnahme bildet die azeotrope Polymerisation.

Die Copolymerisationsparameter r sind für viele Monomersysteme in der Literatur verzeichnet.^[6-8] Außerdem ist eine Abschätzung der Werte aus dem Q-e-Schema von Alfrey und Price zu entnehmen.^[9] Aus experimentellen Daten der Copolymerzusammensetzung bei geringfügigem Umsatz lassen sie sich durch die Auftragungen nach Fineman-Ross oder nach Kelen-Tüdös berechnen. In jedem Fall gehen Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Lösungsmittel in die ermittelten Werte ein.

2.2. Kontrollierte Polymerisation

2.2.1. Charakteristik lebender Polymerisationen

Lebende Polymerisationen^[2] zeichnen sich idealerweise dadurch aus, daß es keine Abbruchreaktionen des aktiven Kettenendes gibt. Dies kann bei ionischer Polymerisation unter Umständen weitgehend erfüllt sein. Im Gegensatz zu Radikalen, deren Kombinationsreaktion meistens so schnell verläuft, daß sie diffusionskontrolliert ist, stoßen sich die aktiven Zentren bei anionischer oder kationischer Polymerisation wegen der gleichnamigen Ladung sogar ab. Gleichwohl können auch hier Nebenreaktionen zum Abbruch der Kette führen, z. B. durch Ladungsübertragung vom Gegenion der Kette oder durch Verunreinigungen, was zu toten Polymerketten führt. Die lebenden Polymerisationen sind daher nur theoretisch unsterblich, tatsächlich handelt es sich um aktive Kettenenden mit einer unter Reaktionsbedingungen sehr langen Lebensdauer.

Die Charakteristika solcher lebender Polymerisationen sind:

1. Die Zahl der Polymerketten ist durch die Zahl der Initiatormoleküle bestimmt. Die Initiierung aller Ketten findet annähernd gleichzeitig und in einem kurzen Zeitintervall im Vergleich zur Gesamtlebenszeit der Ketten statt. Daher läßt sich die theoretische Molmasse leicht aus der Masse des gebildeten Polymers m_{prod} [g] und der Initiatormenge I_0 [mol] berechnen:

$$M_n = m_{\text{prod}}/I_0 \quad (\text{Gl. 19})$$

Dementsprechend wächst die mittlere Molmasse linear mit dem Umsatz.

2. Die Ketten wachsen, bis das Monomer verbraucht ist; bei Zugabe neuen Monomers wachsen die Ketten weiter. Für die Synthese von Blockcopolymeren sind daher lebende Polymerisationen besonders geeignet.
3. Da die einzelnen Ketten über die gesamte Reaktionszeit aktiv bleiben, kommt es bei Copolymerisationen nicht zu chemisch uneinheitlichen Produkten. Die Konzentrationsdrift bei unterschiedlich reaktiven Monomeren findet sich statt dessen in jeder einzelnen Kette wieder, es entstehen Gradientenpolymere.
4. Für den Fall, daß alle Ketten gleichzeitig zu wachsen beginnen, kein Abbruch vorkommt und alle weiteren Wachstumsreaktionen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten, folgen die erhaltenen Molmassen der Poisson-Verteilung. Diese Verteilung liefert schon bei kleinen Molmassen Polydispersitäten nahe eins; sie wird mit steigendem Polymerisationsgrad X_n enger:

$$\text{PD} = 1 + (1/X_n) - (1/X_n^2) \quad (\text{Gl. 20})$$

Die neueren Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation, die im folgenden beschrieben werden, erfüllen mit gewissen Einschränkungen ebenfalls die oben genannten Kriterien. Sie werden deshalb auch „lebende“ oder „quasilebende“ radikalische Polymerisationen genannt, allerdings ist diese Bezeichnung kontrovers.^[4]

2.2.2. Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation

Das gemeinsame Prinzip der kontrollierten radikalischen Polymerisationen^[5,10-22] ist die reversible Terminierung der wachsenden Polymerradikale:



Dies geschieht bei den verschiedenen Methoden mit unterschiedlichen Terminierungsreagenzien. Die terminierten Ketten P_n-T werden „schlafend“ genannt. In allen Fällen liegen stets sehr viele schlafende Ketten im Vergleich zu den aktuell wachsenden vor, wobei der Austausch schnell im Vergleich zur Wachstumsreaktion vor sich gehen muß. Weil es sich um einen radikalischen Mechanismus handelt, gibt es stets auch Abbruchreaktionen. Diese sind für die Kinetik nicht zu vernachlässigen, machen aber in günstigen Fällen nur einen kleinen Anteil im Produktpolymer aus.

Die vorliegende Arbeit handelt von Nitroxid-kontrollierter radikalischer Polymerisation (NMRP), bei der stabile Nitroxidradikale als Terminierungsreagenzien verwendet werden. Über den Stand der Forschung bei dieser Methode wird im folgenden detail-

liert berichtet; zunächst werden die anderen Methoden in aller Kürze und mit grundlegenden Literaturverweisen erwähnt.

Die Atomübertragungspolymerisation^[10-12] (*atom transfer radical polymerization* – ATRP; auch: *metal-catalyzed living radical polymerization*) nutzt den Transfer eines (Pseudo-)Halogenradikals zwischen der Polymerkette und einem komplexierten Übergangsmetallkation. Sie ist in der Lage, Styrole, Acrylate, Methacrylate, Acrylamide und weitere Monomere zu polymerisieren. Als Initiatoren dienen organische Halogenverbindungen oder klassische Radikalinitiatoren („reverse ATRP“). Ein typisches System besteht aus α -Chlorethylbenzol als Initiator und dem 2,2'-Bipyridyl-Komplex des $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}$. Ein Problem der ATRP besteht in dem Schwermetallgehalt des Produktpolymers, welches gereinigt werden muß. In der Literatur ist die ATRP zusammen mit der Nitroxidkontrollierten Polymerisation die am häufigsten beschriebene Methode.

Die RAFT-Polymerisation^[13-17] (*reversible addition-fragmentation chain transfer*) bedient sich organischer Schwefelverbindungen wie Dithioestern und Dithiocarbamaten zur Reaktionskontrolle. Durch klassische Initiatoren gestartete Polymerketten lagern sich an die Schwefelverbindung an, wodurch ein resonanzstabilisiertes Radikal entsteht, das der schlafenden Kette entspricht. Von diesem stabilen Polymerradikal kann entweder die Polymerkette oder ein als Initiatorradikal fungierendes Molekülfragment abgelöst werden, so daß die Polymerisation weiterläuft. Auch mit der RAFT-Methode ist die kontrollierte radikalische Polymerisation einer Vielzahl von Monomeren möglich; allerdings muß das RAFT-Reagenz in vielen Fällen eigens auf das Monomer abgestimmt werden. Aus technischer Sicht können die im Polymer verbleibenden Schwefelverbindungen wegen Färbung und Geruch störend sein.

Ein weiteres Konzept, das bisher wenig Verbreitung gefunden hat, ist die Verwendung von Triazolinylradikalen.^[18-22] Dies sind stabile Stickstoffradikale, die im Prinzip in gleicher Weise in den Mechanismus der radikalischen Polymerisation eingreifen wie die Nitroxide. Sie zerfallen jedoch bei der Reaktionstemperatur in gewissem Ausmaß und setzen dabei initiiierende Radikale frei. Dadurch wird der Anreicherung des persistenten Radikals entgegengewirkt (s. Kap. 2.3.3); andererseits nimmt der lebende Charakter der Reaktion ab. Die Methode wurde für die Polymerisationen von Styrol und von Methylmethacrylat angewendet.

2.3. Nitroxid-kontrollierte radikalische Polymerisation

2.3.1. *Synthese und Eigenschaften von Nitroxiden*

Nitroxide^[23-28] oder N-Oxyle sind eine Klasse organischer Verbindungen, die sich als Abkömmlinge des Stickstoffmonoxids auffassen lassen. Wie dieses besitzen sie ein ungepaartes Elektron, das über die N–O-Bindung delokalisiert ist (Abb. 1a). Dementsprechend sind sie radikalische Verbindungen und paramagnetisch. Im Vergleich mit den meisten anderen Radikalen besitzen Nitroxide eine besondere Stabilität. Sie rekombinieren nicht über die N–O-Funktion, weil die entstehende Peroxid-Bindung im Vergleich zum freien Radikal energetisch ungünstig ist. Eine ganze Reihe von ihnen kann daher als reine Substanz hergestellt und längere Zeit gelagert werden, sogar chemische Umsetzungen unter Beibehalt der Radikalfunktion sind möglich. Eine wichtige Grundstruktur stellt das im Handel erhältliche 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl **1** (TEMPO, Abb. 1b) dar.

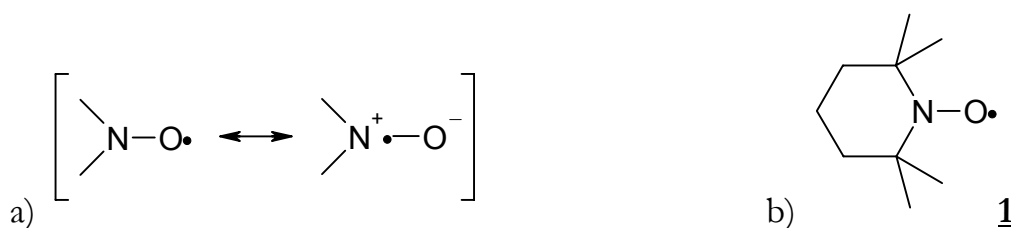


Abb. 1: (a) mesomere Grenzstrukturen der Nitroxide. (b) 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO).

a) *Stabilität*

Voraussetzung für die Stabilität eines Nitroxids ist im allgemeinen die Abwesenheit von α -H-Atomen wie bei **1** durch vollständige Substitution, anderenfalls findet leicht eine Disproportionierung in ein Hydroxylamin und ein Nitron statt (Abb. 2). Da auch diese Verbindungen sehr reaktiv sind, kommt es des weiteren zu einem Zerfall in eine große Anzahl an Folgeprodukten.

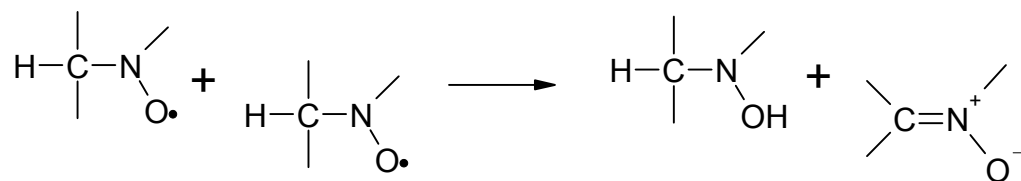


Abb. 2: Disproportionierung eines Nitroxids mit α -H-Atom in ein Hydroxylamin und ein Nitron.

Eine Ausnahme von der oben genannten Stabilitätsbedingung gilt zum einen für bi- oder polycyclische Nitroxide wie **2** (Abb. 3), bei denen die Nitroxidgruppe direkt mit einem Brückenkopf-C-Atom verbunden ist. Diese besitzen zwar ein α -H-Atom, können aber gemäß der Regel von Bredt keine Nitrone bilden und sind daher persistent.^[29-31] Zum anderen kann auch bei offenkettigen Nitroxiden aufgrund von sterischer Hinderung oder elektronischer Effekte der Substituenten die Disproportionierungsreaktion stark verlangsamt sein. Wichtige Beispiele für solche Strukturen sind die Verbindungen **3** („TIPNO“) und **4** („SG1“), die in der NMRP eine große Bedeutung

erlangt haben.^[32] Ihre Stabilität bei Lagerung und bei erhöhten Temperaturen ist zwar bei weitem nicht so groß wie die von α -vollsubstituierten Nitroxiden wie TEMPO, für die Herstellung und Verwendung unter laborüblichen Bedingungen jedoch ausreichend.

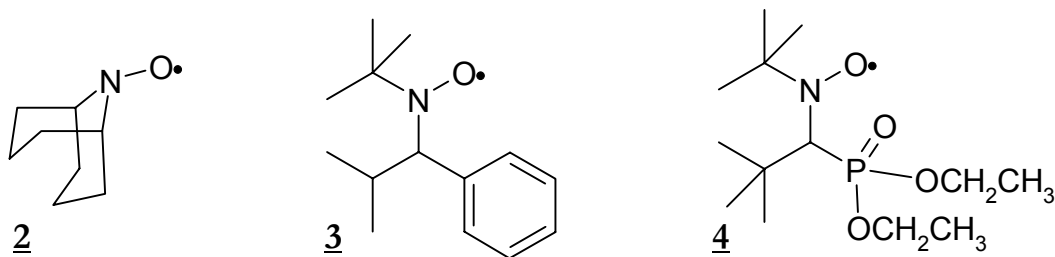


Abb. 3: Persistente Nitroxide mit α -H-Atom: 2 9-Azabicyclo[3.3.1]nonan-9-oxyl, 3 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl („TIPNO“), 4 2,2,5,5-Tetramethyl-4-diethylphosphono-3-azahexan-3-oxyl („SG1“).

Neben den bisher erwähnten alkylsubstituierten Nitroxiden existieren auch Alkylaryl- und Diarylnitroxide. Arylsubstituenten an der N–O-Gruppe führen zu einer weiteren Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das aromatische System. Da in diesem Fall naturgemäß kein α -H-Atom vorhanden ist, könnte also mit einer noch höheren Stabilität der Verbindungen gerechnet werden. Tatsächlich ist aber die Delokalisierung derart ausgeprägt, daß das freie Elektron auch an den Ringpositionen für eine Reaktion zur Verfügung steht. So ist die Stammverbindung Diphenylnitroxid^[33,34] 5 nur in verdünnter Lösung und wenige Tage stabil. Es erfolgt eine Dimerisierung über die *para*-Position und anschließender Zerfall in Diphenylamin 6 und *N*-Phenyl-*para*-benzochinonmonimin-*N*-oxid 7:^[24,33]

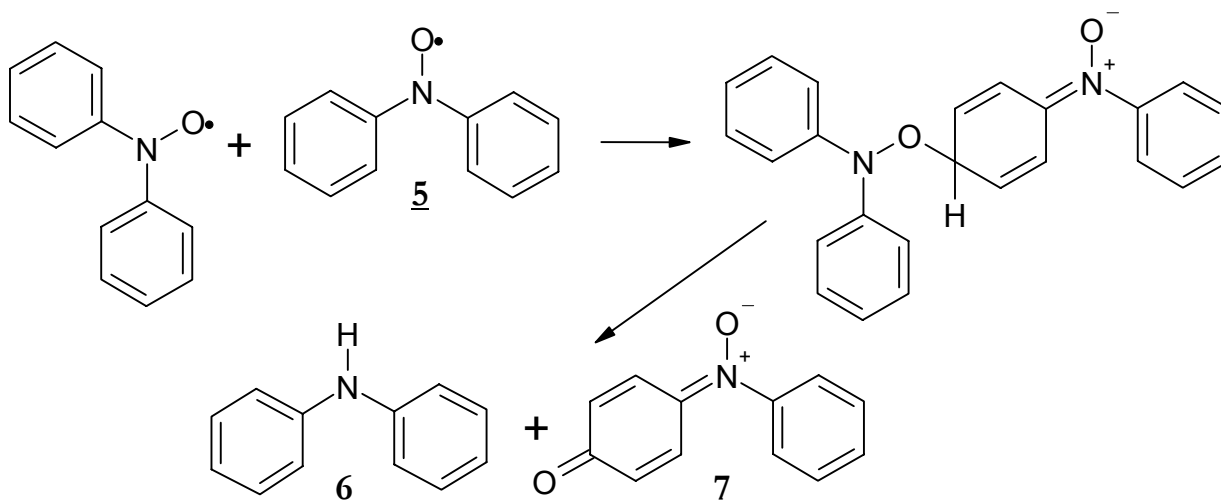


Abb. 4: Dimerisierung und Disproportionierung von Diphenylnitroxid

Durch geeignete Substituenten in der *para*-Position läßt sich dieser Mechanismus verlangsamen oder blockieren. Für eine erhöhte Stabilität sorgen zum Beispiel Nitro- und Methoxygruppen. Nicht geeignet dagegen sind *para*-Methyl- und *para*-Chlor-Substituenten; die entsprechenden Verbindungen zerfallen zum Teil noch schneller als Diphen-

ylnitroxid selbst.^[24] Als Lagerzeiträume von Bis-(4-nitrophenyl)-nitroxid und Bis-(4-methoxyphenyl)-nitroxid werden Monate bzw. Jahre angegeben^[23,33,35], allerdings gilt dies nur für die kristalline Form, in Lösung zerfallen sie innerhalb von Tagen.^[38]

Vollständige *ortho*-Substitution führt zu einer Verdrillung des Moleküls, wodurch die Konjugation der N–O-Gruppe mit dem aromatischen System weitgehend aufgehoben ist. Damit steht das freie Elektron kaum noch im Ring für Zerfallsreaktionen zur Verfügung.^[24]

Von den gemischt substituierten Nitroxiden sind hinsichtlich ihrer Stabilität und Reaktivität die Aryl-*tert*-butylnitroxide am besten untersucht.^[24,36,37,38,39] Sie zeigen an den jeweiligen Gruppen ein analoges Verhalten wie die aliphatischen und aromatischen Nitroxide. Das *tert*-Butyl-phenylnitroxid ist ebenso instabil wie Diphenylnitroxid und folgt dessen Dimerisierungs- und Disproportionierungsschema. Primäre und sekundäre Alkylsubstituenten in *para*-Position des Phenylrings führen zu noch instabileren Verbindungen, die sich nicht isolieren lassen. Hier erfolgt ebenfalls ein Rückseitenangriff eines zweiten Nitroxids, das ein Methylen- bzw. Methinwasserstoffatom abstrahiert. In der Folge bilden die Zwischenprodukte ein dimeres Hydroxylamin:

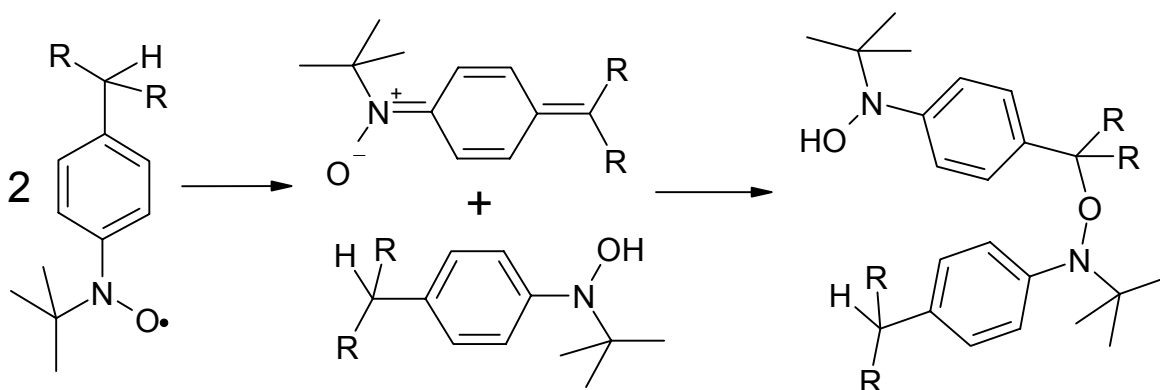


Abb. 5: Zerfallsreaktion bei (4-Alkylphenyl)-*tert*-butylnitroxiden mit primärer oder sekundärer Alkylgruppe.

Stabile oder zumindest isolierbare Alkylarylnitroxide werden dagegen erhalten, wenn eine der folgenden Bedingungen zutrifft:^[24,36-39]

1. Es gibt Substituenten in *para*-Position, die einen Zerfall nach Abb. 5 nicht zulassen. Dies können tertiäre Alkylreste sein (Abb. 6: **8**) oder auch die Methoxy- und Phenylgruppe.^[24, 36,37,38]
2. Der aliphatische Rest am Stickstoff ist sehr raumfüllend, wodurch der unsubstituierte Phenylrest bzw. die N–O-Funktion abgeschirmt werden, so daß sie nicht bimolekular miteinander reagieren können (Abb. 6: **9**).
3. Die *para*-Position ist durch sterische Hinderung von *meta*-Substituenten gegen Angriffe geschützt (Abb. 6: **10**). Wasserstoffatome am *meta*-Substituenten reagieren nicht nach dem Zerfallsschema in Abb. 5.
4. Der Phenylring ist relativ zur N–O-Gruppe aufgrund von *ortho*-Substitution verdrillt (s. o. und Abb. 6: **11**).

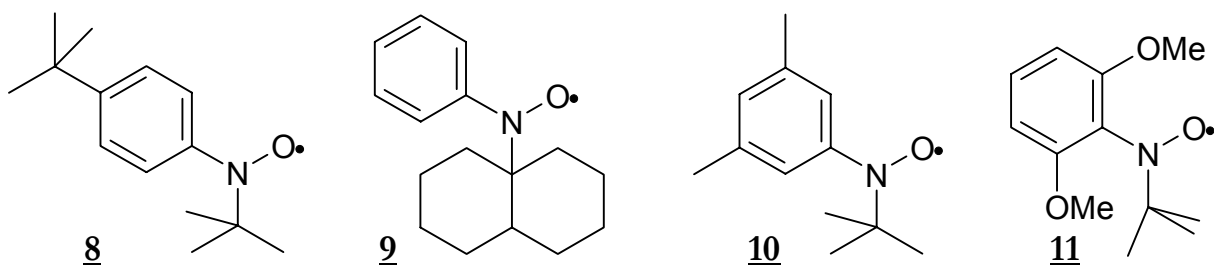


Abb. 6: Strukturen stabiler Alkylarylnitroxide: **8** tert-Butyl-(4-tert-butylphenyl)-nitroxid, **9** Decalin-9-yl-phenylnitroxid, **10** tert-Butyl-(2,5-dimethyl-phenyl)-nitroxid, **11** tert-Butyl-(2,6-dimethoxy-phenyl)-nitroxid.

Für die eingehend untersuchten Aryl-tert-butylnitroxide geben Forrester *et al.*^[36,37] als besonders stabile Vertreter diejenigen mit Mesityl-, 4-tert-Butylphenyl- und Biphenyl-4-ylgruppe als Arylkomponente an. tert-Butyl-mesitylnitroxid zeigt kein Anzeichen von Zersetzung nach mehreren Monaten bei 45 °C (es liegt bei dieser Temperatur als Flüssigkeit vor). Biphenyl-4-yl-tert-butylnitroxid und tert-Butyl-(4-tert-butylphenyl)-nitroxid **8** sind als Feststoffe monatelang und in heißer konzentrierter Lösung mehrere Tage stabil.

b) Einführung der N–O-Gruppe

Im folgenden wird eine Übersicht gegeben, mit welchen Methoden die Nitroxidfunktion aus anderen funktionellen Gruppen erhalten werden kann.

1. **Oxidation von sekundären Aminen:** Sowohl aromatische als auch aliphatische und alicyclische sekundäre Amine lassen sich mit einer Vielzahl von Oxidationsmitteln zu Nitroxiden überführen. Häufig wird H_2O_2 unter Katalyse von Wolframat verwendet, wobei im wässrigen Medium mit Phasentransferkatalyse oder in einem Gemisch von Wasser und Methanol bzw. Acetonitril gearbeitet wird. Dagegen hat die Oxidation mit Persäuren den Vorteil, daß im organischen Medium gearbeitet werden kann, standardmäßig wird hier *meta*-Chlorperbenzoesäure (mCPBA) in Dichlormethan benutzt. Weitere eingesetzte Oxidationsmittel sind Dibenzoylperoxid, Di-tert-butylperoxid, Dimethyldioxiran und in Einzelfällen Ozon.^[25,28,40]
2. **Oxidation von tertiären Aminen:** Im Falle von sterisch gehinderten cyclischen Aminen können auch N-Methyl- und N-Benzyl-Substituenten eliminiert und durch Oxyl ersetzt werden. Reagenzien sind wie oben H_2O_2 mit Na_2WO_4 sowie KMnO_4 .^[28]
3. **Oxidation von Hydroxylaminen:** Bei der Synthese von Nitroxiden über Grignard- oder Organolithium-Verbindungen (s. u.) wird das zunächst entstehende Hydroxylamin zum Teil bereits vom Luftsauerstoff zum korrespondierenden Nitroxid oxidiert. Um die Umsetzung zu vervollständigen, kann in ammoniakalischer Methanollösung unter Cu^{II} -Katalyse Luft oder Sauerstoff in die Reaktionslösung eingeblasen werden.^[32] Außer Sauerstoff werden als Oxidationsmittel auch Silberoxid, Bleidioxid, Kaliumperiodat und andere verwendet.^[25]

4. Reduktion von Nitroverbindungen: Tertiäre Nitroalkane ergeben mit *tert*-Alkylmagnesiumchlorid oder Aryllithium unsymmetrische Nitroxide, wobei die Zwischenstufe eines Hydroxylamins durchlaufen wird (s. o.). *tert*-Nitrobutan wird von metallischem Natrium oder elektrochemisch in Di-*tert*-butylnitroxid reduziert.^[28,41]
5. Radikalreaktion mit einem Nitron oder einer Nitrosoverbindung: Die Anlagerung eines Kohlenstoffradikals R^\bullet führt in beiden Fällen direkt zum Nitroxid (Abb. 7). Beide Reaktionen haben aber kaum synthetische Bedeutung, da die Ausbeuten zu gering sind.^[28,42]



Abb. 7: Reaktion eines C-Radikals mit (a) einem Nitron und (b) einer Nitrosoverbindung.

6. Reaktion eines Nitrons mit einer Organometallverbindung.^[28]
7. Reaktion eines organischen Nitrits mit Arylmagnesiumbromid.^[43]

Die beiden letzten Methoden verlaufen ebenfalls über das Hydroxylamin als Zwischenstufe und bedürfen eventuell eines Oxidationsschrittes. Sie sind hier ohne weitere Angaben erwähnt, da sie im nächsten Abschnitt anhand von Beispielen genauer erläutert werden.

c) spezielle Nitroxidsynthesen

Für einige für die NMRP und damit den Diskussionsteil dieser Arbeit relevante Nitroxide sollen nun die Synthesewege dargestellt werden. Die wichtigste Grundstruktur in der bisherigen Forschung leitet sich vom 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon ab, also vom Triacetonamin **12**, das aus Aceton und Ammoniak hergestellt wird (Abb. 8). Die direkte Oxidation mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4$ ergibt 4-Oxo-TEMPO **13**. Durch vorherige Reduktion (z. B. mit Hydrazin oder NaBH_4) wird das Piperidinderivat **14** erhalten, dessen Oxidation das unsubstituierte TEMPO **1** liefert.

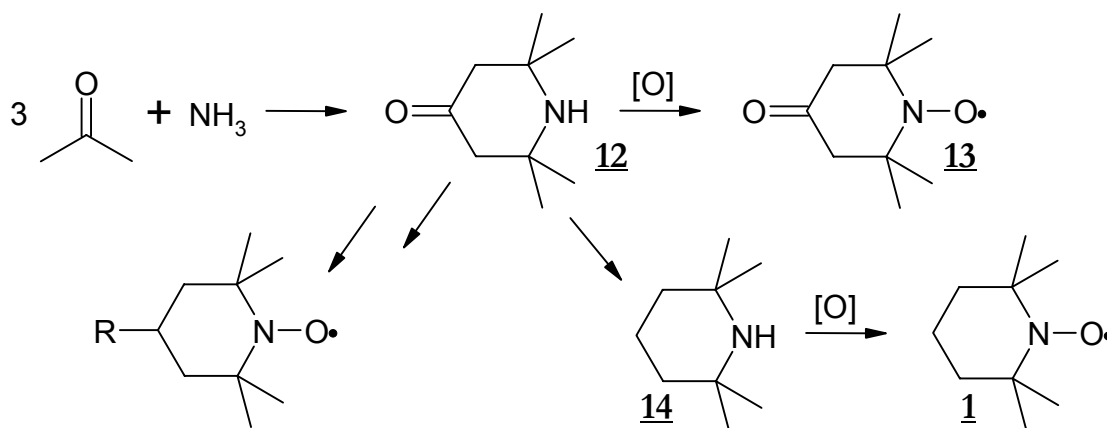


Abb. 8: Synthese von 4-Oxo-TEMPO **13** und TEMPO **1** aus Triacetonamin **12**, weitere Umsetzungen zu $R = -\text{OH}, -\text{NH}_2, -\text{NHCOOAlk}, =\text{CHR}, =\text{NR}$ u. v. m.^[23,26]

Sowohl in der Aminstufe als auch beim bereits vorliegenden *N*-Oxyl sind zahlreiche Reaktionen in der 4-Position möglich, so daß von dieser Basis aus der Weg zu funktionalisierten Nitroxiden möglich ist. Dabei können zum Beispiel durch Veresterung auch bi- und polyradikalische Nitroxide erhalten werden.^[23,26,27]

Acyclische Nitroxide mit α -H-Atom, zu deren wichtigsten Vertretern das oben genannte TIPNO **3** (Abb. 3) gehört, sind über den in Abb. 9 aufgezeichneten Syntheseweg leicht zugänglich. Durch den eingesetzten Aldehyd und das Grignard-Reagenz lassen sich eine Vielzahl unterschiedlicher Substituenten R1 und R2 einführen. Auch die Nitroverbindung kann variiert werden. Bei Verwendung von 2-Nitropropan ist allerdings das resultierende Nitroxid bereits zu instabil, um es zu isolieren.^[32]

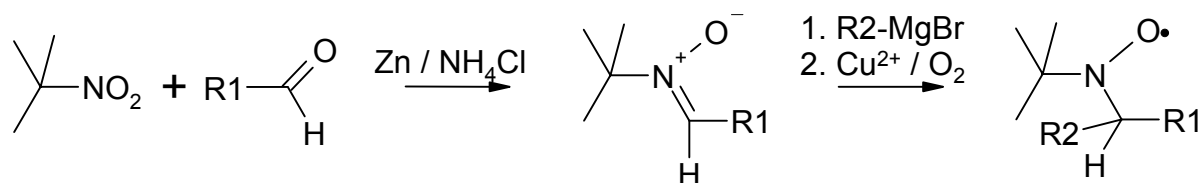


Abb. 9: Synthese von acyclischen Nitroxiden mit α -H-Atom.^[32]

Die Herstellung von TIPNO gelingt auf diese Weise mit Isobutyraldehyd und Phenylmagnesiumbromid in 60 %-iger Ausbeute. Ebenfalls nach Braslau, Hawker *et al.*^[32] wird SG1 **4** in 24 %-iger Gesamtausbeute erhalten, wobei die Autoren berichten, daß die ursprüngliche Vorschrift von Tordo *et al.*^[44] schlecht nachvollziehbar ist. Aus *N*-*tert*-Butyl- α -*tert*-butylimin **15** (zugänglich durch Kondensation von Pivalaldehyd mit *tert*-Butylamin) und Diethylphosphit entsteht zunächst das Amin **16**, das als Rohprodukt mit mCPBA in Dichlormethan zum Nitroxid „SG1“ oxidiert werden kann:

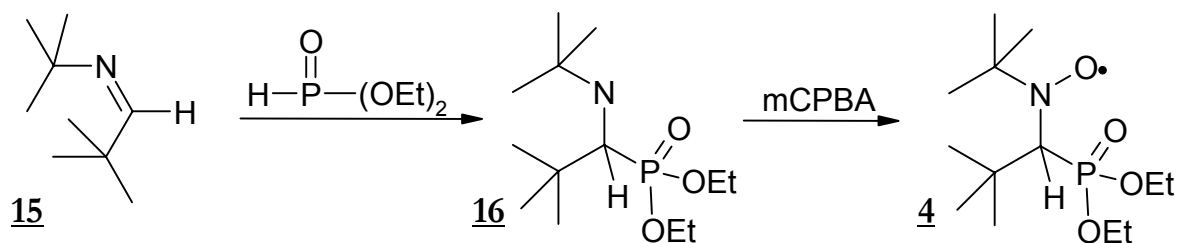


Abb. 10: Synthese von SG1 nach Braslau, Hawker *et al.*^[32]

Symmetrische Diarylnitroxide können am besten nach Berti^[28,43] hergestellt werden. Dazu wird in einem Eintopfverfahren aus Arylbromid und Magnesium das entsprechende Grignard-Reagenz hergestellt und anschließend Pentylnitrit hinzugefügt:

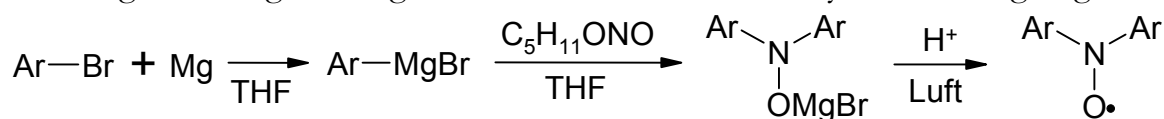


Abb. 11: Synthese von Diarylnitroxiden nach Berti mit *Ar* = Phenyl-, *para*-Anisyl-, Mesityl-.^[43]

In der Literatur der letzten Jahre ist – speziell im Hinblick auf die mögliche Anwendung in der NMRP – die Herstellung einer ganzen Reihe weiterer Nitroxide^[32,45-52] be-

schrieben. Diese Synthesen sollen hier nicht im einzelnen dargelegt werden; die entsprechenden Nitroxide werden gegebenenfalls in späteren Kapiteln bezüglich ihrer Fähigkeit, die radikalische Polymerisation zu kontrollieren, besprochen.

2.3.2 Synthese von Alkoxyaminen als unimolekulare Initiatoren

Spezielle Alkoxyamine werden in der NMRP als „unimolekulare Initiatoren“ bezeichnet. Es handelt sich dabei formal um die kleinste Einheit der terminierten Polymerkette. Sie bestehen daher aus einem Nitroxid, das mit einem organischen Rest verbunden ist. Dieser Rest muß so beschaffen sein, daß die C–O-Bindung bei der gewünschten Polymerisationstemperatur homolytisch spaltet und daß das entstehende C-Radikal die Polymerisation des Monomers initiieren kann (Gl. 2). Die Reste sollten demnach den Fragmenten klassischer Radikalinitiatoren bzw. der wachsenden Polymerkette strukturell ähnlich sein. Der entscheidende Punkt besteht darin, daß pro Molekül nur ein initiiierendes Radikal entsteht. Zugleich wird die stöchiometrisch äquivalente Menge des Nitroxids frei. Als Produkt werden mit dem Nitroxid terminierte Polymerketten erhalten:

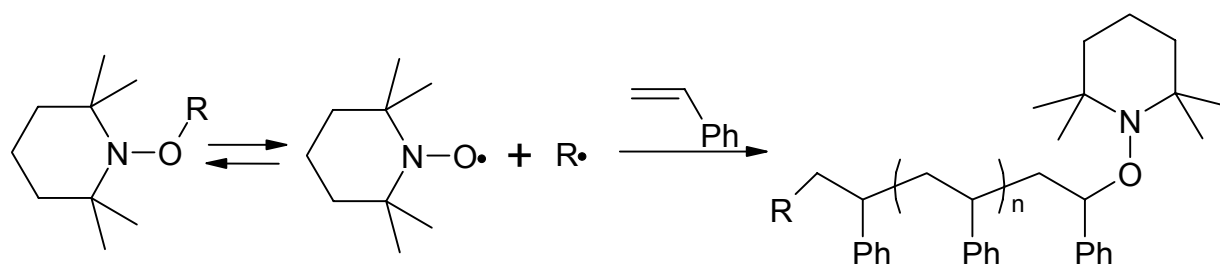


Abb. 12: Funktionsweise eines unimolekularen Initiators bei der TEMPO-kontrollierten Polymerisation von Styrol.

Für die NMRP kommen naturgemäß nur trisubstituierte Alkoxyamine in Frage. Die Herstellung solcher O,N,N-Triorgano-Hydroxylamine^[53] kann grundsätzlich nach drei Methoden erfolgen:

Die klassische Methode ist die Meisenheimer-Umlagerung von tertiären Aminoxiden (z. B. **18**, Abb. 13). Sie verläuft in den meisten Fällen über einen radikalischen Spaltungs-Rekombinations-Mechanismus. Daher wird jeweils derjenige Substituent, der das stabilste Radikal bildet, vom Stickstoff- zum Sauerstoffatom umgelagert, also bevorzugt Benzyl- und Allylgruppen, tertiäre Alkylreste und Phenylgruppen mit elektronenziehenden Substituenten. Diese Methode ist zur Herstellung von unimolekularen Initiatoren jedoch kaum verbreitet, es findet sich dafür nur ein Beispiel in der Literatur.^[5,53,54]

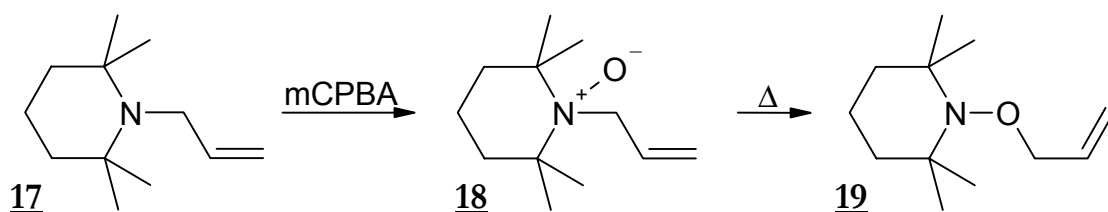


Abb. 13: Alkoxyaminsynthese durch Meisenheimer-Umlagerung.^[54]

Alkylierung von Hydroxylaminen: *N,N*-Diorgano-Hydroxylamine können in Gegenwart starker Basen mit Alkylhalogeniden O-alkyliert werden. Dabei muß das Stickstoffatom sterisch abgeschirmt sein.^[53] Diese Bedingung ist bei den in der NMRP eingesetzten Nitroxiden bzw. ihren korrespondierenden Hydroxylaminen erfüllt. Für die Reaktion kann entweder direkt vom Hydroxylamin ausgegangen werden, wenn es bei der Nitroxidsynthese anfällt, oder das bereits vorliegende Nitroxid wird mit Ascorbinsäure-Natriumsalz reduziert. Catala *et al.*^[55,56] stellten **20** aus Di-*tert*-butylnitroxid und α -Bromethylbenzol mit NaH in THF her. Analog wurde auch das bifunktionelle Alkoxyamin **21** erhalten, beides in 30 %-iger Ausbeute:

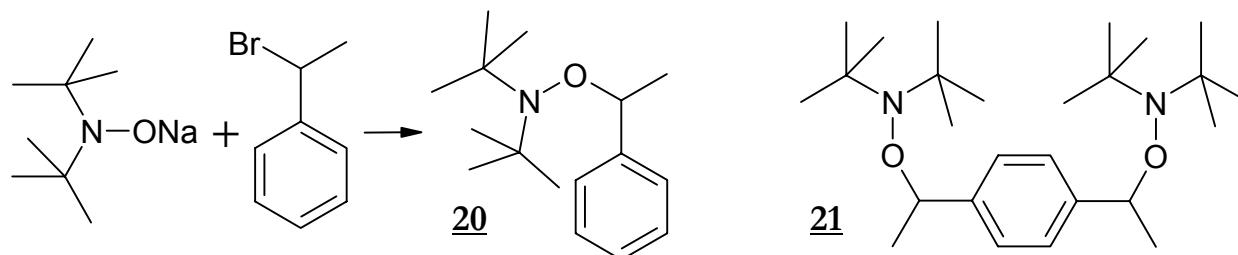


Abb. 14: O-Alkylierung eines Hydroxylamins in Gegenwart von Base. Synthese des unimolekularen Initiators **20** und des bifunktionellen Alkoxyamins **21** nach Catala *et al.*^[55,56]

Abfangen kurzlebiger Kohlenstoffradikale: Dies ist die weitaus am häufigsten eingesetzte Methode, um Alkoxyamine für die NMRP herzustellen.

Da zu Beginn der Entwicklung der NMRP häufig Gemische aus Radikalinitiator und Nitroxid zur Initiierung verwendet wurden, ist es naheliegend, die primären Reaktionsprodukte gesondert zu untersuchen. So entsteht aus Dibenzoylperoxid und TEMPO in Styrol bei 80 °C das Alkoxyamin **22**. Es wird dabei ausgenutzt, daß Sauerstoffradikale nicht mit der Nitroxidgruppe kombinieren, daher muß eine Monomereinheit angelagert werden, bevor die Abfangreaktion geschieht. Eine weitere Reaktion mit Monomer findet bei dieser Temperatur nicht statt. Das gebildete Alkoxyamin kann isoliert und in einer Polymerisation als unimolekularer Initiator eingesetzt werden.

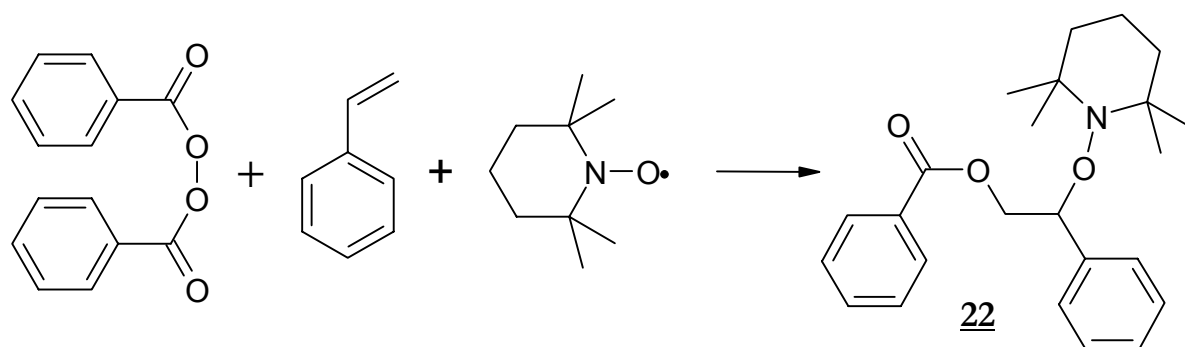


Abb. 15: Bildung des Adduktes aus BPO, Styrol und TEMPO.

In gleicher Weise lassen sich auch Di-*tert*-butylperoxid und Di-*tert*-butylperoxalat als Quellen für *tert*-Butoxyradikale verwenden sowie andere übliche Monomere als Reagenzien und Lösungsmittel. Diese Art der Alkoxyaminsynthese hat zwar den Vorteil

(abgesehen vom Nitroxid) billiger Edukte und einfacher Durchführung, die Ausbeute ist allerdings meist schlecht (**22** in 20 % bzgl. TEMPO^[57]). Außerdem steigen die Kosten stark beim Einsatz funktionalisierter Monomere wie *para*-Chlormethylstyrol, und bi- oder mehrfunktionelle Alkoxyamine sind so gar nicht zugänglich.^[5]

Ein ähnliches, noch einfacheres Verfahren ist die Synthese aus Nitroxid und Azo-Initiatoren. Da diese direkt Kohlenstoffradikale bilden, ist die Zugabe von Monomer nicht sinnvoll, und es kann in einem inerten Lösungsmittel gearbeitet werden. Funktionelle Azo-Initiatoren können durch Veresterung von 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) erhalten werden, z. B. zu 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäurephenylester) **23**, das Addukt mit TEMPO wird in 23 %-iger Ausbeute gewonnen.^[57]

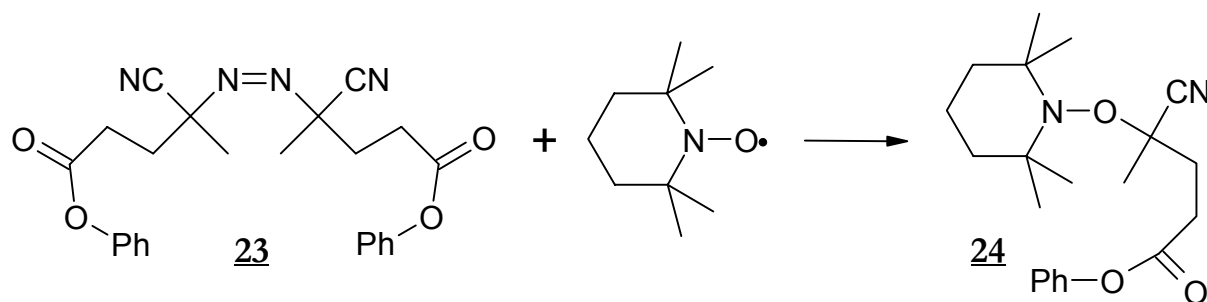


Abb. 16: Unimolekularer Initiator 4-Cyan-4-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-yloxy)-valeriansäurephenylester **24** aus Azo-Initiator **23** und TEMPO.^[57]

Die Generierung von *tert*-Butoxyradikalen aus Di-*tert*-butylperoxid oder Di-*tert*-butylperoxalat kann auch dadurch zur Alkoxyaminsynthese genutzt werden, daß diese aus einem im Überschuß (als Lösungsmittel) eingesetzten Substrat ein labiles Wasserstoffatom abstrahieren. Das gebildete Kohlenstoffradikal wird dann vom Nitroxid abgefangen. Die Methode wird vor allem mit Ethylbenzol,^[45,46,50,52,57-62] aber auch mit Cumol^[63,64] genutzt. So ergibt die Reaktion von 2,2,5,5-Tetramethyl-pyrrolidin-1-oxyl **25** mit Di-*tert*-butylperoxalat in Ethylbenzol das Alkoxyamin **26** in 89 %-iger Ausbeute.^[61]

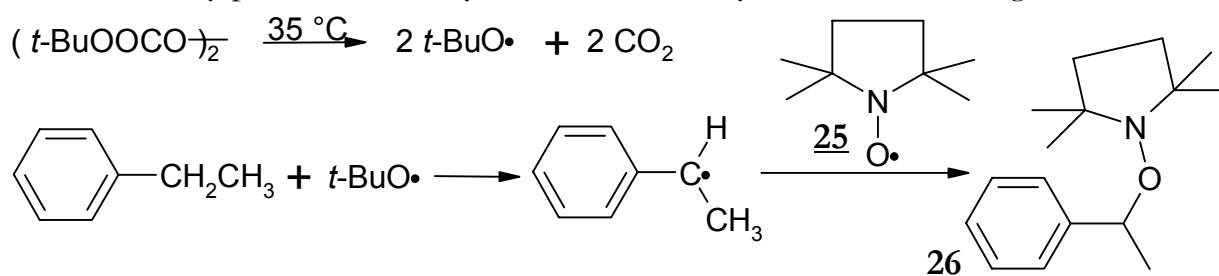


Abb. 17: Synthese von 2,2,5,5-Tetramethyl-1-(1-phenylethoxy)-pyrrolidin **26** durch Zerfall von Di-*tert*-butylperoxalat in Ethylbenzol in Gegenwart von Nitroxid **25**.^[61]

Neben diesen auf klassischen Radikalinitiatoren beruhenden Syntheseverfahren wurden andere Methoden entwickelt, die meist mit Katalysatoren arbeiten und radikalische Zwischenstufen bei bekannten organischen Reaktionen abfangen. Sie zeichnen sich daher generell durch mildere Reaktionsbedingungen und weniger Nebenprodukt aus. Da Nitroxid und Substrat in etwa gleichen Verhältnissen eingesetzt werden, ist bei die-

sen Reaktionen die Verwendung teurer Substrate für funktionalisierte Alkoxyamine akzeptabel. Auch die Synthese von mehrfunktionellen Alkoxyaminen wird stark vereinfacht.

Die Methode von Matyjaszewski *et al.*^[65] geht von einem ATRP-Initiatorsystem aus. Es werden Alkylbromide durch Redoxreaktion mit einem *in situ* gebildeten Cu^{I} -Komplex in Alkylradikale überführt, die durch Nitroxid abgefangen werden.

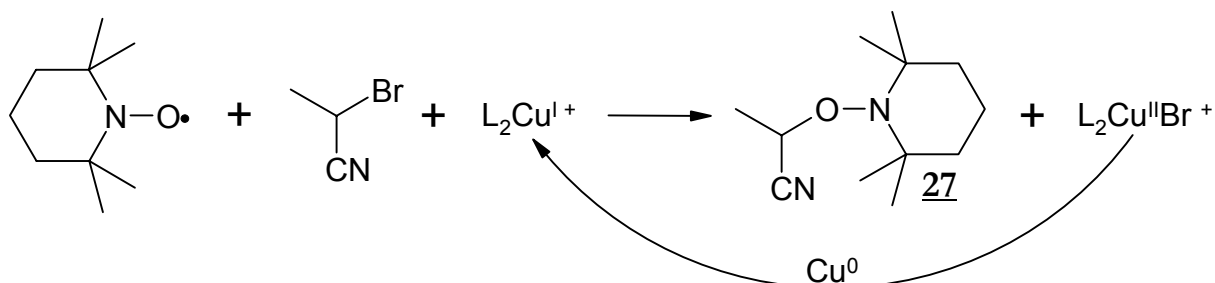


Abb. 18: Synthese von Alkoxyaminen aus Alkylbromiden mit der ATRA-Methode nach Matyjaszewski *et al.* 2-(2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-yloxy)-propionitril **27** wird in 8 h bei 75 °C mit 76 % Ausbeute erhalten.^[65]

Das entstehende Cu^{II} wird durch Kupferpulver in einer Komproportionierung zum Cu^{I} regeneriert, wobei der Ligand, ein 2,2'-Bipyridin-Derivat, für die Löslichkeitsvermittlung der Kupfersalze sorgt. Es werden 4 % Ligand sowie 1,05 Äquivalente Kupfer eingesetzt. Zum Start der Reaktion dient 1 % $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. Die Reaktion findet in Benzol bei 55 - 75 °C über 4 - 18 Stunden statt und ergibt Ausbeuten von 72 - 96 % bezogen auf das Alkylbromid, bei 1,2 Äquivalenten Nitroxid. Das Prinzip dieser Reaktion ist die sogenannte ATRA (*atom transfer radical addition*).

Ebenfalls von Alkylbromiden, hauptsächlich von sekundären Benzylbromiden, gehen Braslau *et al.*^[59] aus. In diesem Fall werden sie mit rauchendem wasserfreiem Hydrazin (10 Äquivalente) im Ultraschall zum Alkylhydrazin umgesetzt und nach Aufarbeitung der Reaktionslösung sofort bei -78 °C bis Raumtemperatur in Toluol mit PbO_2 (1,5 Äq.) zersetzt. Anwesendes Nitroxid (0,5 Äq.) fängt die intermediär gebildeten Radikale ab:

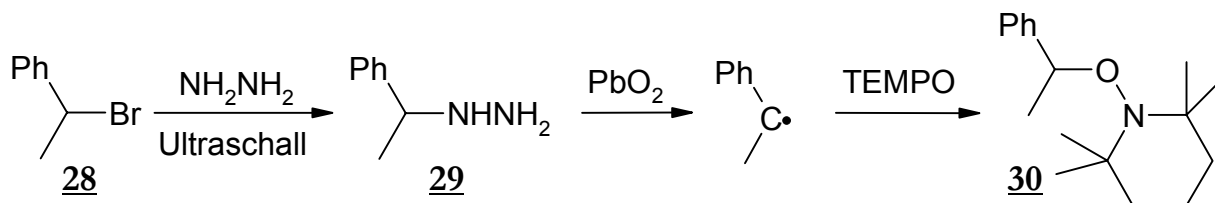


Abb. 19: Alkoxyamine nach Braslau *et al.* mit PbO_2 . Aus **28** entsteht über das (1-Phenyl-ethyl)-hydrazin **29** in 78 %-iger Ausbeute 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin **29**.^[59]

Die Methode von Dao *et al.*^[66] nutzt die Reaktionsbedingungen bei der Jacobsen-Katsuki-Epoxidierung. Ringsubstituierte Styrole geben bei Anwesenheit von Nitroxiden die α -Alkoxyamine mit Ausbeuten von 57 - 75 % bei äquimolarem Verhältnis beider Reaktanten. Die Reaktion findet bei Raumtemperatur in Toluol/Ethanol (1:1) mit

1 Äq. Di-*tert*-butylperoxid und 0,15 Äq. Jacobsen-Katalysator **31** statt. Außerdem werden 2 Äq. NaBH_4 hinzugefügt, um das als Zwischenstufe postulierte Addukt aus oxidiertem Katalysator, Alken und Nitroxid (vgl. Abb. 21) reduktiv zu zerstören.

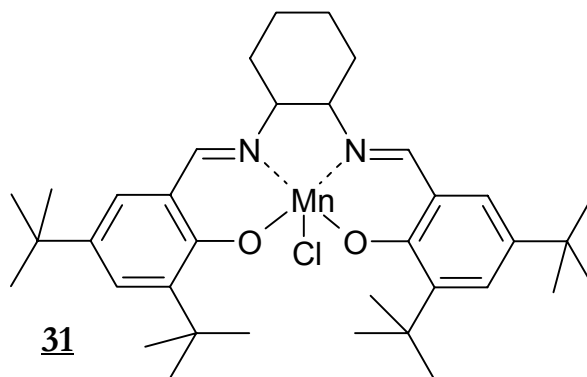


Abb. 20: [N,N'-Bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiaminato(2-)]mangan(III)chlorid wird in optisch reiner Form als „Jacobsen-Katalysator“ für enantioselektive Epoxidierung eingesetzt.

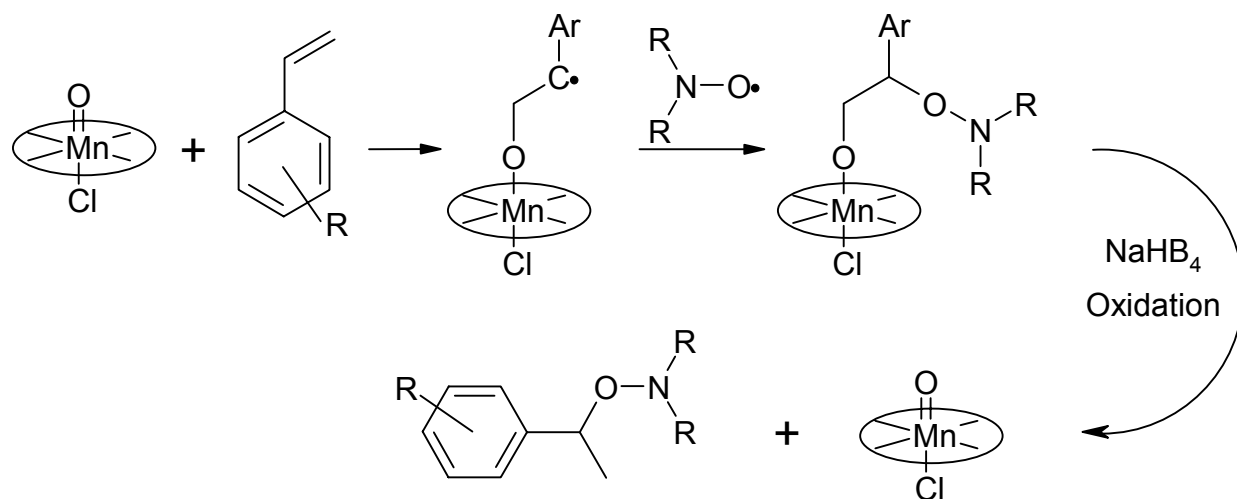


Abb. 21: Postulierter Reaktionsverlauf für die Mn-Salen-Chlorid-katalysierte Synthese von Alkoxyaminen aus substituierten Styrolen nach Dao et al.^[66]

Nachdem nun alle wichtigen Synthesemöglichkeiten für Alkoxyamine dargelegt wurden, soll auf die strukturellen Anforderungen für ihren Gebrauch als unimolekulare Initiatoren in der NMRP eingegangen werden. Um bei einer kontrollierten Polymerisation möglichst einheitliche Kettenlängen zu erzielen, ist es notwendig, daß alle Ketten in einem kurzen Zeitraum relativ zur Gesamtreaktionszeit gestartet werden (vgl. Kap. 2.2.1). Daher muß die homolytische Spaltungsreaktion des unimolekularen Initiators mit gleicher oder höherer Geschwindigkeit ablaufen wie die Öffnung der terminierten Polymerketten. Anderenfalls würden einige Ketten bereits zu Beginn der Reaktion zu hohen Molmassen wachsen, während ein Großteil des Initiators noch gar nicht zerfallen wäre, was zu besonders hoher Uneinheitlichkeit führte.

Ausgehend von einem vorgegebenen Nitroxid ist die Öffnungsgeschwindigkeit des Alkoxyamins allein von der Struktur des O-Alkylrestes bzw. des daraus entstehenden C-Radikals abhängig. Sie kann also qualitativ aus der üblichen Reihenfolge der Stabilitäten

von Kohlenstoffradikalen abgeleitet werden. Demnach steigt die Radikalstabilität und somit die Öffnungsgeschwindigkeit vom primären zum tertiären C-Radikal. Außerdem erhöhen Mesomerieeffekte von Allyl- und Benzylgruppen die Radikalstabilität. Mulder *et al.*^[67] weisen für TEMPO nach, daß die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) für die C–O-Bindung im Alkoxyamin proportional zur C–H-BDE des entsprechenden Kohlenwasserstoffs ist. Die gemessenen Dissoziationsenergien sind in Tabelle 1 aufgeführt. Für die NMRP kommen nur die Einträge 3) bis 5) in Betracht, da sie einerseits stabil genug sind, um isoliert werden zu können und andererseits bei der Reaktionstemperatur zerfallen.

Tab. 1: Bindungsdissoziationsenergien der C–O-Bindung in N-Alkoxyaminen (R–TEMPO).^[67,68]

Radikal		BDE (C–O) [kcal/mol]
1) Methyl	CH ₃	47
2) Cyclohexanyl	c-C ₆ H ₁₁	40
3) Benzyl (Bz)	C ₆ H ₅ CH ₂	32
4) α-Methylbenzyl (PhEt)	C ₆ H ₅ CHCH ₃	30
5) α,α-Dimethylbenzyl (Cum)	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	26
6) 1,4-Cyclohexadien-3-yl	C ₆ H ₇	18

Genauere kinetische Untersuchungen des Zerfalls von Alkoxyaminen dieser Art liegen von Fischer *et al.*^[69] und Marque *et al.*^[70] vor. Aus zahlreichen Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit entwickelte Fischer ein Inkrementschema der Aktivierungsenergie für wichtige Nitroxide und Gegenradikale (Tab. 2).

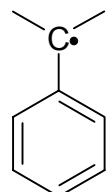
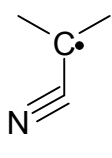
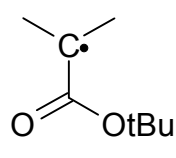
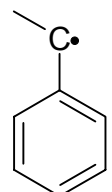
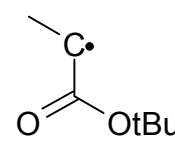
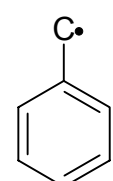
Tab. 2: Inkrementschema nach Fischer^[69] für die Aktivierungsenergie E_A [kJ/mol] der Dissoziation von Alkoxyaminen auf der Grundlage von Cumyl-TEMPO ($E_A = 115,7$ kJ/mol). Als genereller Arrheniusfaktor wird $A_0 = 2,6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ angenommen.

TMIO = 1,1,3,3-Tetramethyl-isoindolin-2-oxyl. DBNO = Di-tert-butylnitroxid.

a) Nitroxide

TMIO	TEMPO	TIPNO	SG1	DBNO
+3,2	0	-3,4	-9,6	-10,5

b) Alkylradikale

Cum	PCN	PEst	PhEt	EEst	Bz
0	+2,7	+4,1	+17,0	+22,7	+28,9
					

Aus diesem Schema lassen sich direkt die relativen Stabilitäten verschiedener Alkoxyamine ablesen. Zugleich dienen die Alkylreste als niedermolekulare Modells-substanzen für die Makroradikale verschiedener Monomere.

Um die Ergebnisse der kinetischen Messungen für die Auswahl von unimolekularen Initiatoren nutzen zu können, ist ein Vergleich mit Polymerisationsexperimenten von Interesse. Die umfangreichsten Studien wurden mit Styrol bei 125 °C und TEMPO als Nitroxid durchgeführt.^[57,63] Als Ergebnis läßt sich sagen, daß Alkoxyamine mit den Resten analog zu PCN, PESt und PhEt (Tab. 2) die kontrollierte Polymerisation initiieren können, und zwar auch mit unterschiedlichen *para*-Substituenten am Phenylring (für PhEt) und am β -Kohlenstoff (für PCN und PhEt). Im Falle der PESt-Struktur wurde nur der analoge Ethylester untersucht, aber das Ergebnis sollte direkt übertragbar sein. Keine Kontrolle ergaben dagegen TEMPO-Alkoxyamine mit den Resten Bz und EESt (als Methylester) sowie solche mit einem primären Alkylrest.

Das Addukt von TEMPO und dem Cumylradikal ist bereits thermisch so labil, daß es nur mit sehr schonenden Methoden hergestellt werden kann.^[63] Mit dem Nitroxid TEISO (1,1,3,3-Tetraethyl-isoindolin-2-oxyl), das sterisch anspruchsvoller als TEMPO ist und somit die Dissoziation noch befördert, konnte das Cumyl-Addukt wegen seines schnellen Zerfalls bei Raumtemperatur nicht völlig rein gewonnen werden.^[64]

2.3.3. Kinetik und Reaktionsbedingungen

Das Monomer, bei dem die Kontrolle der Polymerisation durch Nitroxide zuerst angewendet und am eingehendsten untersucht wurde, ist Styrol. Catala *et al.*^[55] zeigten durch den Einsatz des unimolekularen Initiators **20**, daß die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Initiatorkonzentration ist, und zwar über den gesamten betrachteten Bereich von 3,7 bis 44 mM. Fukuda *et al.*^[71] wiesen außerdem darauf hin, daß dies der Bruttogeschwindigkeit rein thermischer Styrolpolymerisation entspricht. Sie leiteten entsprechend dieser Beobachtungen ein kinetisches Modell ab, bei dem die ausgeprägte thermische Selbstinitiiierung des Styrols eine entscheidende Rolle spielt.

Bei der Herleitung des Modells wird auf die Bilanzgleichungen für das freie Polymerradikal $P\bullet$ und das Nitroxid $N\bullet$ das Bodensteinsche Stationaritätsprinzip angewendet, da von einem sich schnell einstellenden stationären Zustand beider Radikalkonzentrationen ausgegangen werden kann:

$$d[P\bullet]/dt = R_i - k_t [P\bullet]^2 + k_d [P-N] - k_c [P\bullet] \cdot [N\bullet] = 0 \quad (\text{Gl. 22})$$

$$d[N\bullet]/dt = k_d [P-N] - k_c [P\bullet] \cdot [N\bullet] = 0 \quad (\text{Gl. 23})$$

Dabei ist R_i die Geschwindigkeit der thermischen Selbstinitiiierung und k_d bzw. k_c sind die Geschwindigkeitskoeffizienten der reversiblen Terminierung:



Auflösen der Gln. 22 und 23 nach $[P\bullet]$ ergibt:

$$[P\bullet] = (R_i/k_t)^{1/2} \quad (\text{Gl. 26})$$

Und mit Gl. 3 folgt:

$$R_p = k_p \cdot [M](R_i/k_t)^{1/2} \quad (\text{Gl. 27})$$

Gl. 27 zeigt, daß bei diesem Modell weder die Nitroxidkonzentration noch die anfängliche Konzentration des unimolekularen Initiators einen Einfluß auf die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation R_p besitzen. Außerdem wird durch Umstellen von Gl. 26 deutlich, daß die Anzahl der toten Ketten durch die Menge der zusätzlich erzeugten Radikale bestimmt wird:

$$R_i = k_t \cdot [P\bullet]^2 \quad (\text{Gl. 28})$$

Im Zuge der Anwendung neuer Nitroxide, die auch andere Monomerklassen als Styrole kontrolliert polymerisieren können, wurden allgemeinere kinetische Modelle entwickelt.^[72-75] Da andere Monomere, wie zum Beispiel Acrylate, keine nennenswerte Selbstinitiiierung zeigen, wird grundsätzlich von einem System ohne zusätzliche Initiierung ausgegangen. In einem solchen Fall muß der sogenannte Persistenttradikaleffekt^[72,74,75] (PRE) berücksichtigt werden.

Dieser Effekt kommt immer dort zum Tragen, wo instabile ($R\bullet$) und persistente bzw. stabile Radikale ($X\bullet$) mit gleicher Geschwindigkeit erzeugt werden und miteinander reagieren können:



Zu Beginn der Reaktion entstehen bei gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten die Produkte $R-X$ und $R-R$ im statistischen Verhältnis 2 : 1. Da die persistenten Radikale nicht miteinander kombinieren und nur bei der Bildung von $R-X$ verbraucht werden, baut sich aber schon nach sehr kurzer Zeit ein Überschuß an $X\bullet$ gegenüber $R\bullet$ auf. Dadurch wird das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten immer mehr zum Kreuzkuppelungsprodukt $R-X$ verschoben, das zum eindeutigen Hauptprodukt der Reaktion wird.

Der PRE ist ein rein kinetisches Phänomen, das in manchen organischen Radikalreaktionen die Produktverteilung bestimmt.^[75] Bei der Herstellung relativ instabiler Alkoxyamine (vgl. 2.3.2) kann er bewirken, daß die Verbindungen um Größenordnungen länger vorhanden sind, als es ihrem Zerfallskoeffizient (k_d in Gl. 24) entspricht, sobald etwas freies Nitroxid vorliegt; andererseits ist dadurch jedes Alkoxyamin mit einem nicht völlig entfernbaren Anteil Nitroxid kontaminiert.^[73]

Für die radikalische Polymerisation bedeutet der Effekt, daß durch den Einsatz von Nitroxiden als stabile Radikale die Nitroxid-terminierten (quasi-lebenden) Ketten zum Hauptprodukt und die toten Polymere zum Nebenprodukt werden. Da nach der möglichst kurzen Initiierungsphase keine zusätzlichen instabilen Radikale entstehen, nimmt die Konzentration der freien Polymerradikale $P\bullet$ und damit die Reaktionsgeschwindigkeit (Gl. 3) ständig ab, während die Nitroxidkonzentration zunimmt.

Nach den Herleitungen von Fischer^[72,74,75] und Fukuda^[73] ist der zeitliche Verlauf der Radikalkonzentrationen $[P\bullet] \sim t^{-1/3}$ und $[N\bullet] \sim t^{1/3}$. Mit dem Sinken der Polymerradi-

kalkonzentration nimmt nach Gl. 3 auch die Polymerisationsgeschwindigkeit mit $t^{-1/3}$ ab. Anhand von experimentellen Daten ist es allerdings meistens nicht möglich, den Exponenten der Zeitabhängigkeit genau zu ermitteln und somit die Anwendbarkeit des Modells zu beweisen, da die Herleitung von der idealen Kinetik ausgeht und Kettenlängenabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten sowie Nebenreaktionen außer acht läßt.

Bei der rechnerischen Betrachtung von speziellen Grenzfällen gelangt Fischer^[74,75] des weiteren zu der Unterscheidung zwischen „lebenden“ und „kontrollierten“ Prozessen. In der Regel ist das Ziel bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation sowohl eine enge Molmassenverteilung als auch die Möglichkeit des Weiterwachsens der Ketten. Ausgehend von einem Zustand, wo die bestimmenden Koeffizienten k_d , k_c , k_p und k_t dies ermöglichen, führt das gleichmäßige Absenken der Koeffizienten k_d und k_c , bei $k_d/k_c = \text{const.}$, zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilung. Diese Ketten sind weiterhin „lebend“, aber nicht mehr „kontrolliert“, weil die Initiierung zu langsam im Vergleich zur Wachstumszeit der Ketten ist. Zum anderen führt eine Erhöhung von k_d bei gleichzeitiger Absenkung von k_c ($k_d \cdot k_c = \text{const.}$) zu einer Erhöhung der Zahl der toten Ketten, obwohl die Polydispersität niedrig und die Molmasse linear mit dem Umsatz kontrollierbar bleibt. Das macht deutlich, daß eine niedrige Polydispersität kein Beweis für „lebende“ Produkte ist.

Bei den Reaktionsbedingungen^[5] einer kontrollierten radikalischen Polymerisation ist in der Regel eine deutlich höhere Temperatur notwendig als bei der konventionellen radikalischen Polymerisation. Der Hauptgrund dafür ist die Temperaturabhängigkeit der Dissoziation von Nitroxid und Kettenradikal (Gl. 24). Dagegen ist die Rückreaktion (Gl. 25) wenig temperaturabhängig, da sie als Radikalkombination kaum Aktivierungsenergie benötigt. Die für den kontrollierten Verlauf essentielle Gleichgewichtskonstante $K = k_d/k_c$ läßt sich so über die Temperatur auf den benötigten Wert regeln. Ein weiterer Grund für die Temperaturerhöhung liegt darin, daß dadurch der Wachstumskoeffizient k_p stark zunimmt, nicht aber k_t , woraus ebenfalls eine Beschleunigung und Verbesserung der Kontrolle resultiert.

Die typische Reaktionstemperatur für das Styrol-TEMPO-System ist 120 bis 130 °C, Grenzbereiche sind 110 und 150 °C.^[76] Mit anderen Nitroxiden, deren Alkoxyamine sich leichter öffnen, wie Di-*tert*-butylnitroxid, sind auch Reaktionen bei nur 80 °C möglich, allerdings mit entsprechend geringerer Geschwindigkeit.^[46,55]

Die Initiierung kann außer mit den in 2.3.2 genannten Alkoxyaminen auch durch Nitroxid und Initiator erfolgen, wobei für TEMPO/BPO ein Verhältnis von 1,3 : 1 als optimal anzusehen ist.^[76,91,92] Diese Methode vermeidet den präparativen Aufwand; die Einführung funktioneller Endgruppen wird aber erschwert.

Eine Beschleunigung der Reaktion wird durch eine Anzahl von Additiven erreicht.^[77,93-96] Die Zugabe eines bei Reaktionstemperatur langsam zerfallenden Initiators wie Dicumylperoxid wirkt in gleicher Weise wie die thermische Selbstinitiierung und

führt zu den entsprechenden kinetischen Verhältnissen (s. o.). Auch bei deutlicher Steigerung der Geschwindigkeit bleibt die Kontrolle noch weitgehend erhalten. In Fällen geringer Selbstinitiierung kann die Kontrolle, bzw. der lebende Charakter der Produkte sogar verbessert werden.^[78,79,93,94]

Vor allem bei der (Co-)Polymerisation von Styrol wird häufig Essigsäureanhydrid als Beschleuniger zugesetzt.^[32,94,96] Durch UV-Vis-Messungen wurde gezeigt, daß es bei der Polymerisationstemperatur mit TEMPO reagiert. Daher ist zu vermuten, daß der Beschleunigungseffekt durch eine Verringerung der Konzentration des freien Nitroxids hervorgerufen wird, was der Anreicherung durch Abbruchreaktionen im Laufe der Reaktion entgegenwirkt.^[96]

Bei der kontrollierten Polymerisation von Acrylaten ist es hingegen üblich, die Reaktion zu retardieren, indem zum eingesetzten Alkoxyamin zusätzlich 5 mol-% freies Nitroxid dem Ansatz zugegeben wird. Dies ist notwendig wegen der extrem hohen Wachstumsgeschwindigkeit der Acrylate. Anderenfalls kommt es zu Beginn der Reaktion, wenn noch kein großer Nitroxidüberschuß vorliegt, zu unkontrolliertem Kettenwachstum, weil die Polymerradikale nicht schnell genug (verglichen mit k_p) abgefangen werden.^[32,75,84]

2.3.4. Monomere und Nebenreaktionen

Eine kontrollierte radikalische Homopolymerisation^[5,75,80] findet mit TEMPO und seinen Derivaten nur bei Styrolen sowie Styrolanaloge wie 4-Vinylpyridin statt. Bei der Copolymerisation von Styrol können dagegen eine ganze Reihe von Comonomeren eingesetzt werden. Dazu zählen die Acrylate- und Methacrylate, Acrylnitril, substituierte Maleimide und *N*-Vinylverbindungen wie *N*-Vinylcarbazol und *N*-Vinylpyrrolidon. Bei diesen Copolymerisationen nimmt der Grad der Kontrolle mit steigendem Comonomeranteil sukzessive ab. Eine deutliche Grenze, ab welcher Zusammensetzung der kontrollierte Mechanismus erliegt, kann daher nicht angegeben werden. Der Rückgang der Kontrolle variiert bei den verschiedenen Comonomeren erheblich.

Die wichtigste Nebenreaktion von Nitroxiden und Polymerradikalen ist die β -Wasserstoff-Abstraktion:

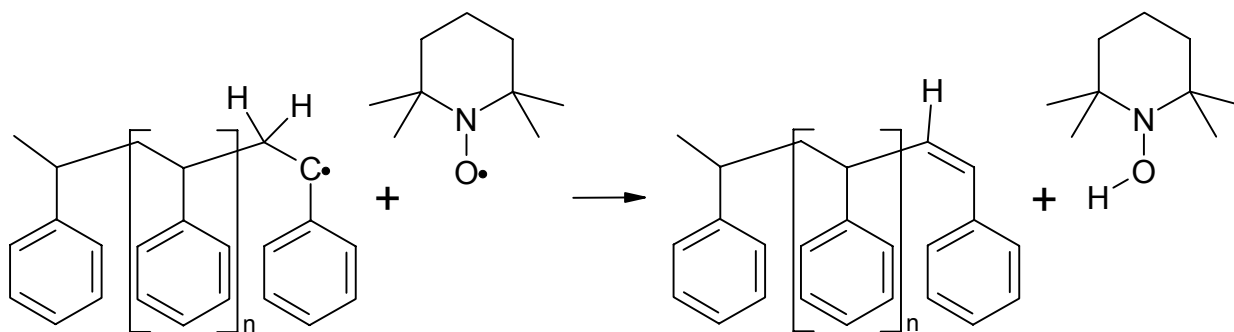


Abb. 22: „Disproportionierung“ zwischen wachsender Kette und Nitroxid bei Polystyrol.

Sie wird in der Literatur in Anlehnung an den Terminierungsmechanismus (Gl. 5) als „Disproportionierung“ bezeichnet, allerdings handelt es sich um eine Oxidation und Dehydrierung des dem Radikal benachbarten Kohlenstoffatoms. Es entsteht eine endständig ungesättigte Polymerkette und das Hydroxylamin des Nitroxids.

Die Reaktion tritt bei Styrol maßgeblich erst bei sehr hohen Temperaturen auf und beeinträchtigt daher die kontrollierte Polymerisation nicht. Bei anderen monosubstituierten Olefinen wie den Acrylaten wird diese Reaktion jedoch als Hauptursache für den Abbruch der Polymerisation in Gegenwart von TEMPO angesehen.^[81-83] Es werden als Produkte nur niedermolekulare Spezies erhalten, die mit Styrol nicht weiterwachsen. Der Umsatz stagniert nach kurzer Reaktionszeit bei niedrigen Werten.

Die kontrollierte Homopolymerisation von Acrylaten gelingt dagegen mit den in neuerer Zeit entwickelten Nitroxiden SG1 und TIPNO (s. o.). Vor allem bei TIPNO liegen auch Untersuchungen für weitere Monomere vor. Außer den Styrolen und Acrylaten könne auch Acrylamide, 1,3-Diene und Acrylnitril mit diesem Nitroxid homopolymerisiert werden.^[32,85]

Hingegen ist die Homopolymerisation von Methacrylaten mit Nitroxiden bisher nicht gelungen, obwohl es wegen der technischen Bedeutung dieser Monomerklasse als wichtiges Ziel angesehen wird.^[5,75] Der Grund liegt ebenfalls in einer sogenannten Disproportionierungsreaktion (Abb. 23). Allerdings wird bei Methacrylaten vorzugsweise eines der Methyl-H-Atome abstrahiert anstatt eines Methylen-H-Atoms. Diese Reaktion läuft in Konkurrenz zur Terminierung in einem solchen Ausmaß ab, daß nur ungesättigte Oligomere erhalten werden können.^[81,82,86]

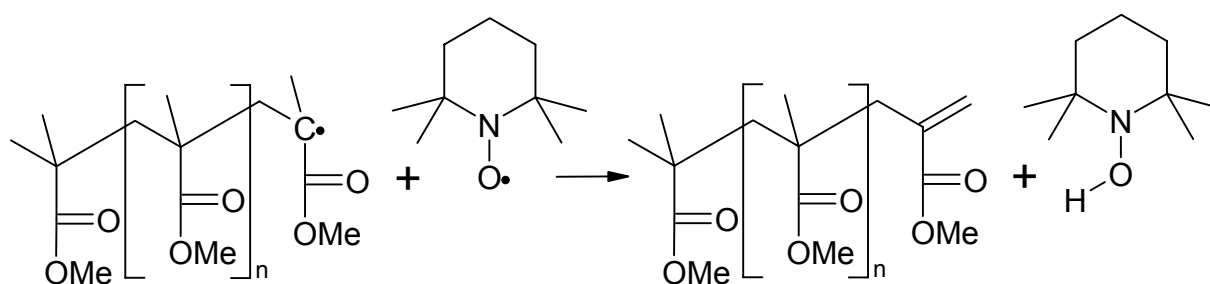


Abb. 23: „Disproportionierung“ zwischen wachsender Kette und Nitroxid bei Polymethylmethacrylat.

Eine weitere Nebenreaktion kann bei der Spaltung des polymeren Alkoxyamins eintreten. An Polystyrol-TEMPO-Addukten wurde bei hohen Temperaturen nachgewiesen, daß nicht nur die C–O-Bindung, sondern auch die O–N-Bindung gespalten werden kann. Mit Hilfe von Pyrolyse-GC-MS-Messungen wurde gezeigt, daß bereits bei 180 °C beide Spaltprodukte in gleicher Menge entstehen und darüber die O–N-Spaltung überwiegt.^[87,88]

2.4. Synthese spezieller Polymerstrukturen

Aus der Fülle spezieller Polymerstrukturen und Molekülarchitekturen^[2,89] werden im folgenden nur die für die vorliegende Arbeit relevanten Arten kurz vorgestellt. Dies sind im Fall von linearen Ketten die Blockcopolymere und von den verzweigten Ketten die Kammpolymere. Die Anwendung der Nitroxid-kontrollierten radikalischen Polymerisation bei der Synthese dieser Polymere steht hier im Vordergrund.

Die Möglichkeit zur Synthese von Blockcopolymeren ist einer der prägnantesten Aspekte lebender Polymerisationen. Daher ist die klassische Methode die anionische Polymerisation. Blockcopolymere entstehen aus der Verknüpfung zweier oder mehrerer unterschiedlicher Homo- oder Copolymerblöcke. Da die Einzelblöcke als solche in den meisten Fällen nicht mischbar sind, wird durch die chemische Verbindung dieser nicht mischbaren Komponenten ein Material mit neuartigen Eigenschaften erhalten. Die unterschiedlichen Polymerblöcke unterliegen einer Mikrophasenseparation und bilden je nach ihrem Volumenanteil Domänen mit Kugel-, Zylinder- oder Lamellenmorphologie aus. Blockcopolymere können als polymere Detergentien, Phasenvermittler von Polymerblends und als thermoplastische Elastomere verwendet werden.^[1,89]

Zur Synthese von Blockcopolymeren wurden alle Verfahren der kontrollierten radikalischen Polymerisation eingesetzt, z. T. auch untereinander oder mit ionischer Polymerisation kombiniert.^[80] Die reinen Möglichkeiten der Nitroxid-kontrollierten Polymerisation auf diesem Gebiet gehen bereits aus dem voranstehenden Kapitel hervor. Alle Monomere, die mit einem Nitroxid polymerisierbar sind, können prinzipiell auch zum Blockcopolymer kombiniert werden. Insbesondere besteht natürlich die Möglichkeit, Einzelblöcke als statistische Copolymere herzustellen. Vor allem beim Styrol kommt es wegen seiner ausgeprägten Selbstinitiiierung (s. Kap. 2.3.3) zu einem nicht unerheblichen toten Anteil im Polymer, der an der Blockbildung nicht teilnehmen kann und als Homo- bzw. Copolymer im Produkt verbleibt. Aus diesem Grund wird z. B. bei der Herstellung von Poly(styrol)-*block*-poly(n-butylacrylat) ein besseres Ergebnis erzielt, wenn der Butylacrylatblock zuerst synthetisiert wird.^[32]

Kammförmige Polymere entstehen entweder durch Polymerisation von Makromonomeren oder durch Pfropfen.^[2] Beim Pfropfen können die Seitenketten von der Hauptkette aus (*grafting from*) polymerisiert werden, wenn dort initiiierende funktionelle Gruppen vorhanden sind, oder es werden bereits vorliegende Seitenketten auf eine Hauptkette (*grafting onto*) gepfropft. Bei beiden Methoden besteht das Produkt häufig aus einem Gemisch von gewünschtem Pfropfpolymer, ungepfropftem Primärpolymer und eventuell zusätzlich gebildetem Homopolymer. Die Charakterisierung einer Reaktion zweier Polymerarten A und B mit den Massenanteilen im Produkt w_A und w_B , wobei nur w_{ag} und w_{bg} tatsächlich im Pfropfpolymer vorliegen, erfolgt über die Parameter:^[2]

$$\text{Pfropferfolg} = w_{ag}/w_A \quad (\text{Gl. 31})$$

$$\text{Pfropfungsgrad} = w_{\text{bg}}/w_{\text{A}} \quad (\text{Gl. 32})$$

$$\text{Pfropfausbeute} = w_{\text{bg}}/w_{\text{B}} \quad (\text{Gl. 33})$$

$$\text{Pfropfungshöhe} = w_{\text{bg}}/w_{\text{ag}} \quad (\text{Gl. 34})$$

Für die Strukturbeschreibung von Kammpolymeren werden vier Klassen unterschieden. Die Verzweigungspunkte auf der Hauptkette können gleich (e) oder ungleich (u) verteilt sein (1. Buchstabe) und die Seitenketten können von gleicher oder ungleicher Länge sein (2. Buchstabe). Ein ee-Kammpolymer ist daher am einheitlichsten aufgebaut.

Da es sich bei Kammpolymeren um verzweigte Moleküle handelt, besitzen sie kleinere Abmessungen als gleichartige lineare Polymere unter den gleichen Bedingungen. Die relative Kontraktion wird durch den Verzweigungsindex g_s beschrieben, dem Verhältnis des mittleren Quadrats der Trägheitsradien verzweigter und unverzweigter Ketten. Für ein ee-Kammpolymer mit N_{br} Verzweigungspunkten der Funktionalität $f = 3$ kann der Verzweigungsindex berechnet werden nach:^[89]

$$g_{s,\text{ee}} = 1 - [(2 \cdot N_{\text{br}} + 4 \cdot N_{\text{br}}^3) / (1 + 2 \cdot N_{\text{br}})^3] \quad (\text{Gl. 35})$$

Der Verzweigungsindex ist also stets kleiner 1 und läuft bei hohen N_{br} gegen einen Grenzwert von 0,5:

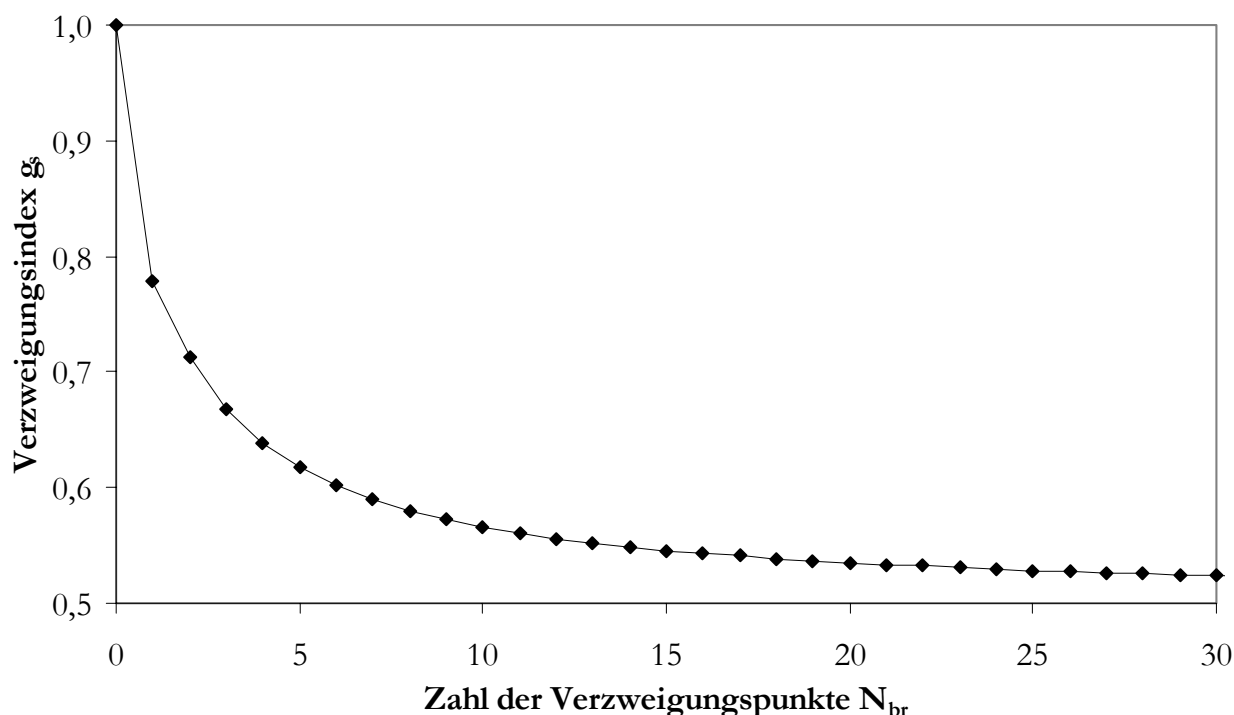


Abb. 24: Relative Kontraktion eines ee-Kammpolymers als Funktion der Verzweigungen ($f = 3$).

Durch die Kontraktion werden bei der Molmassenbestimmung mit Hilfe der Gel-permeationschromatographie für Kammpolymere zu kleine Werte erhalten.

Neben der kontrollierten Polymerisation von Makromonomeren wird zur Synthese von Kammpolymeren mit den kontrollierten radikalischen Methoden in der Regel von einer als Polyinitiator eingesetzten Hauptkette ausgegangen.^[80] Dies ist für die ATRP ein

Polymer mit chlor- oder bromhaltigen Gruppen. Matyjaszewski *et al.* pfropften so Styrol und Methyl(meth)acrylat ausgehend von kommerziell erhältlichen Polymeren. Mit reinen ATRP-Methoden für Rückgrat und Seitenketten konnten sie auch dicht gepfropfte Kammpolymere (sog. Flaschenbürstenpolymere, bei denen jede Rückgrat-Monomereinheit eine Verzweigungsstelle besitzt) synthetisieren und die Seitenketten zu Blockcopolymeren verlängern.^[80]

Ein Polyinitiator für die NMRP wurde von Hawker^[90] durch Copolymerisation des Alkoxyamin-Monomers **33** mit Styrol hergestellt. Das Monomer kann aus dem Styrol-BPO-TEMPO-Addukt **22** (vgl. Abb. 15) durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge und anschließender Veretherung des Alkoxyamin-Alkohols **32** mit Chlormethylstyrol erhalten werden:

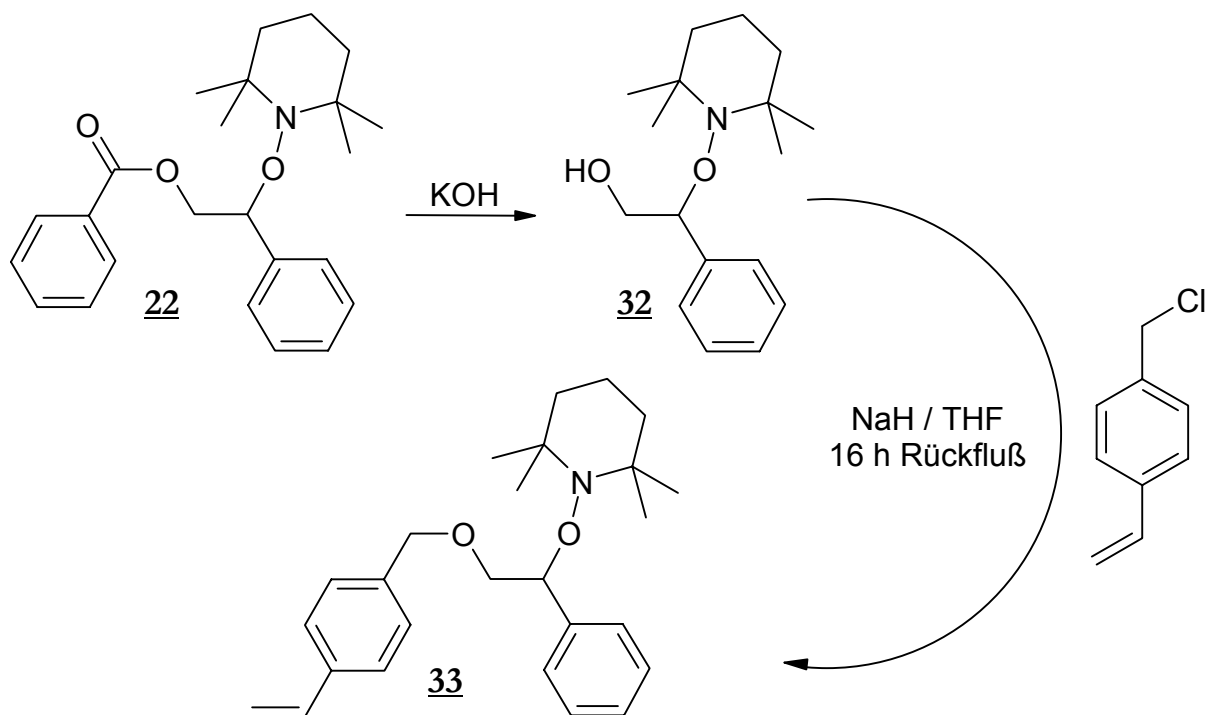


Abb. 25: Synthese eines Alkoxyamin-Styrolderivats nach Hawker.^[90]

Das Monomer **33** wurde im Verhältnis 1 : 20 mit Styrol bei 65 °C in THF mit AIBN als Initiator copolymerisiert. Im Produkt ($M_n = 12000$ g/mol) wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ die Alkoxyamingruppe nachgewiesen, wobei der Anteil im Polymer etwa dem im Ansatz entsprach. Die Pfropfung durch kontrollierte radikalische Polymerisation erfolgte bei 130 °C in Styrol. Im erhaltenen Pfropfpolymer ($M_n = 86000$ g/mol) konnten die Seitenketten durch Etherspaltung abgetrennt und ihre Molmasse bestimmt werden ($M_n = 21000$ g/mol). Dadurch wurde ein kontrolliertes Wachstum der Ketten nachgewiesen. Die Zahl der Verzweigungsstellen im Rückgrat betrug etwa 4.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeine Versuchsbeschreibungen

Polymerisation im Reaktor

Reaktorversuche zur Polymerisation wurden in einem 200 ml Doppelwandglasreaktor mit Innenthermometer, KPG-Rührer, Rückflußkühler und Septum unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Zur Temperatureinstellung diente ein Thermostat mit Umwälzpumpe und Silikonöl als Wärmeüberträger.

Vor Beginn der Reaktion wurde die Ansatzlösung im Reaktor 15 min mit Stickstoff gespült. Dann wurde bei geringerem Stickstoffstrom auf die gewünschte Reaktionstemperatur geheizt; bei Erreichen dieser Temperatur wurde die Zeitmessung begonnen ($t = 0$). Die Probennahme erfolgte mit Hilfe einer 10-ml-Glasspritze mit Stahlkanüle. Die Proben, zwischen 2 und 10 ml, wurden in zuvor tarierte Rollrandschnappdeckelgläschen gegeben und sofort im Kühlschrank abgekühlt. Durch Wiegen der Bruttomasse konnte die Probenmasse m_{Probe} bestimmt werden.

Polymerisation in Ampullen

Für Polymerisationsversuche in Ampullen wurde die Ansatzlösung einer Probenreihe zunächst in einem Becherglas hergestellt. Diese Lösung wurde mit einer Pipette auf die tarierten 10-ml-Ampullen verteilt. Jede Ampulle wurde danach 3 min mit Stickstoff gespült und sofort verschlossen, wobei die im Deckel vorhandene Gummidichtung durch eine Teflondichtung ergänzt wurde.

Die Ampullen wurden bei Raumtemperatur in einen Metallheizblock gestellt, der sich auf einem Schüttelbrett befand. Der Heizblock wurde auf die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt; bei Erreichen dieser Temperatur wurde die Zeitmessung begonnen ($t = 0$). Bei einigen Versuchen (s. Anhang A) wurde die Temperatur durch ein Innenthermometer in einer Ampulle mit Reaktionslösung kontrolliert. Zur Durchmischung wurde der Heizblock mit den Proben mit 140 Umdrehungen pro Minute bewegt. Die Probennahme erfolgte durch Abkühlen der jeweiligen Ampulle im Kühlschrank.

Die gefüllten Ampullen wurden vor und nach dem Versuch gewogen, um undichte Proben zu erkennen. Im allgemeinen wurde bei Probenmengen von 2 bis 8 g und Versuchen bis zu 24 h eine Massenabnahme während der Reaktion um etwa 10 mg festgestellt.

Aufarbeitung der Polymere

Polystyrol und Polymethylmethacrylat: Die gewogenen Proben der Reaktionslösung im Schnappdeckelgläschen oder in der Ampulle wurden mit Tetrahydrofuran verdünnt, bis sich eine niederviskose Lösung ergab. Aus dieser wurde das Polymer im zehnfachen Überschuß Methanol unter starkem Rühren gefällt. Die erhaltene Suspension wurde

unter Anlegen von Vakuum durch eine tarierte Glasfilterfritte der Porenweite 4 filtriert.

Polybutylacrylat: Die Proben wurden mit Tetrahydrofuran verdünnt und in einem tarierten Becherglas im zehnfachen Überschuß Methanol gefällt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde die klare Lösung vom abgesetzten Polymer dekantiert oder, wenn sich die Emulsion nicht getrennt hatte, durch Zentrifugieren (15 min bei 4500 U/min) geklärt und dekantiert. Die gewonnenen Bodensätze wurden mit Lösungsmittel in das Becherglas gespült. Lösungsmittel und Restmonomer wurden im Abzug weitgehend abgedampft. Bei einigen Proben wurde die verdünnte Polymerlösung nach dem Ausfällen ohne Abtrennen der überstehenden Lösung im Becherglas eingedampft.

Die Polymere in Becherglas oder Filterfritte wurden dann im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C bis zur Massenkonzanz getrocknet und anschließend die Masse des erhaltenen Polymers m_{Produkt} bestimmt. Der Umsatz einer Probe wird nach Gl. 36 errechnet:

$$\text{Umsatz } U [\%] = m_{\text{Produkt}} \cdot 100 \% / m_{\text{Probe}} \quad (\text{Gl. 36})$$

Produktpolymere, die als Makroinitiatoren weiterverwendet werden sollten, wurden bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

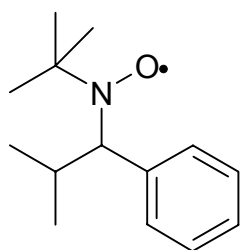
Standardversuche zur Mn-Salen-Cl-Katalyse

Versuche zur Optimierung der Alkoxyaminsynthese durch den Mangan-Salen-Chlorid-Katalysator wurden in einem 10 ml Reaktionsgefäß mit Magnetrührer durchgeführt. Es wurden stets 100 mg BVPE (**51**; 0,43 mmol) und 134 mg TEMPO (0,86 mmol) eingesetzt. Entsprechend der Darstellung in Kap. 4.3.2 wurden andere Versuchsparameter variiert. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Ausschütteln in wäßrigem/organischem Medium, Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen des Lösungsmittels wurde eine säulenchromatographische Trennung durchgeführt (Laufmittel PE:EE = 20:1). Dabei wurde als erste Fraktion das gesamte Eluat bis zur orangeroten Elutionszone des TEMPO gesammelt, worin sich das Edukt **51** und beide Additionsprodukte (**52** und **53**) befanden. Die Ausbeute wurde als Umsatz an Vinylgruppen durch ¹H-NMR-Integration der Mischfraktion bestimmt. Es wurden dazu die vier Protonen der Ethanbrücke (bei allen Verbindungen: $\delta = 2,88$ ppm) als Standard zu den sechs Vinylprotonen ($\delta = 5,15$ - $6,16$ ppm) des Edukts und dem (bei **53** doppelt vorhandenen) Proton in α -Position zur Alkoxyaminfunktion ($\delta = 4,75$ ppm) als Produkt ins Verhältnis gesetzt.

3.2. Arbeitsvorschriften zur Synthese einzelner Verbindungen

Im folgenden sind Vorschriften für die im Rahmen der Arbeit hergestellten Präparate und deren Charakterisierung aufgeführt. Wurde die gleiche Substanz in mehreren Versuchen hergestellt, so wird der optimal durchgeführte Ansatz beschrieben. Bei unterschiedlichen Reaktionswegen, die im Diskussionsteil verglichen werden, sind die Varianten aufgeführt. Die wichtigsten Spektren mit einer Zuordnung der NMR-Signale befinden sich im Anhang B.

2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (**3**) „TIPNO“^[32]



$C_{14}H_{22}NO$ $M_r = 220,34$ Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$!

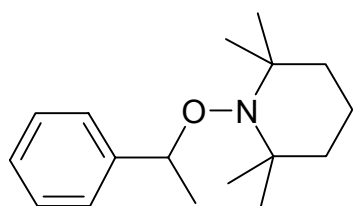
Bo118/(Bo38)

Unter Stickstoffatmosphäre wird auf 14,58 g ausgeheizte Magnesiumspäne (0,6 mol) in 100 ml abs. Diethylether 94,2 g Brombenzol (0,6 mol) in 100 ml abs. Diethylether getropft und die Mischung so lange unter Rückfluß gekocht, bis das Magnesium aufgelöst ist (ca. 3 h). Diese Lösung von Phenylmagnesiumbromid wird bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam zu einer Lösung von 35,8 g *N-tert*-Butyl- α -isopropylnitron **34** (250 mmol) in 250 ml abs. THF unter N_2 gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Hydrolyse werden 50 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung und 150 ml Wasser hinzugefügt. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Zwischenprodukt (Hydroxylamin) wird in einer Mischung aus 1 l Methanol, 75 ml konz. NH_3 -Lösung und 2,3 g $Cu(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ gelöst. Die Lösung wird 30 min mit Luft gespült, wobei sie sich von hellgelb zu dunkelblau verfärbt. Danach wird das Methanol weitgehend am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit 250 ml konz. $NaHSO_4$ -Lösung versetzt und mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die erhaltene organische Phase wird mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Das erhaltene Rohprodukt (53 g) wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 40,3 g rotes Öl (183 mmol; 73 %), das im Kühlschrank kristallisiert.

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$ in Gegenwart von Pentafluorphenylhydrazin) δ 0,58 (d, 3H), 0,92 (s, 9H), 1,13 (d, 3H), 2,28 (m, 1H), 3,38 (d, 1H), 7,25-7,60 (m, 5H).

2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin (**30**) „PhEt-TEMPO“^[57,58,66]



$C_{17}H_{27}NO$ $M_r = 261,41$

1. Variante: Bo34

1 g TEMPO (6,4 mmol) wird in 10 ml Wasser suspendiert und eine Lösung von 1,27 g Ascorbinsäure-Natriumsalz (6,4 mmol) in 10 ml Wasser hinzugefügt. Die Mischung wird 5 min gerührt und mit 3×30 ml Diethylether extrahiert. Nach Verdampfen des

Ethers wird der Rückstand mit 20 ml abs. THF aufgenommen und mit 213 mg Natriumhydrid (80 %; 7,1 mmol) 20 min gerührt. Es werden 1 ml α -Bromethylbenzol (7,3 mmol) tropfenweise hinzugegeben und die Reaktionsmischung 16 h zum Rückfluß erwärmt. Das THF wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Wasser und Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 15:1), danach aus Pentan kristallisiert.

Ausbeute: 940 mg farblose Kristalle (3,6 mmol; 56 %).

2. Variante: Bo159/(Bo39)

300 mg Styrol (2,9 mmol), 390 mg TEMPO (2,5 mmol) und 90 mg Mn-Salen-Cl **50** (0,25 mmol) werden in 3 ml Isopropanol gerührt und mit 140 mg NaBH_4 (3,7 mmol) versetzt. Nach 24 h Reaktionszeit wird das restliche NaBH_4 durch Zugabe von Methanol zersetzt und mit Wasser und Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft, das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 15:1) und aus Pentan kristallisiert.

Ausbeute: 320 mg farblose Kristalle (1,2 mmol; 49 %).

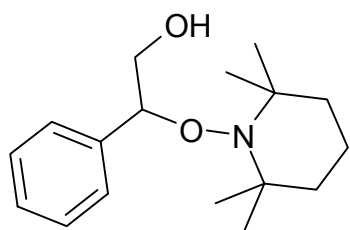
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 0,66/1,03/1,16/1,29 (jeweils br s, 12H), ca. 1,25-1,55 (m, 6H), 1,48 (d, 3H), 4,77 (q, 1H), 7,16-7,37 (m, 5H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 17,21 (-), 20,35 (+), 23,57 (+), 34,09 (+), 34,45 (+), 40,33 (-), 59,63 (o), 83,11 (+), 126,56 (+), 126,73 (+), 127,97 (+), 145,80 (o).

Zusammensetzung ber. C 78,11 %, H 10,41 %, N 5,36 %, O 6,12 %

gem. C 78,08 %, H 10,59 %, N 5,33 %, O 6,09 %.

2-Phenyl-2-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-yloxy)-ethanol (**32**)^[57,117]



„PhEtOH-TEMPO“

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ $M_r = 277,41$

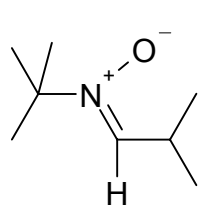
Bo140

Eine Lösung von 1,5 g BPO (6,2 mmol) in 20 ml Styrol wird mit N_2 gespült und mit 1,5 g TEMPO (9,6 mmol) versetzt. Die Lösung wird unter N_2 für 5 h auf 80 °C erwärmt.

Danach wird das Styrol unter Vakuum weitgehend entfernt. Das erhaltene Zwischenprodukt **22** (Benzoessäure-2-phenyl-2-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-yloxy)-ethylester) wird ohne Aufarbeitung hydrolysiert: Es wird mit einem Gemisch aus 4,8 g NaOH (120 mmol), 12 ml Wasser, 12 ml Methanol und 36 ml THF 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser basefrei gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel PE:EE = 12:1).

Ausbeute: 750 mg hellgelbes Öl (2,7 mmol; 28 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 1,06/1,13/1,24/1,42 (jeweils br s, 12H), ca. 1,3-1,6 (m, 6H), 3,64 (br d, 1H), 4,14 (dd, 1H), 5,20 (dd, 1H), 5,96 (br s, 1H), 7,1-7,4 (m, 5H).

***N*-tert-Butyl- α -isopropylnitron (**34**)**^[32]C₈H₁₇NO M_r = 143,23

Bo42/(Bo37/Bo118)

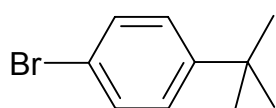
25 g *tert*-Nitrobutan (242 mmol), 17,5 g Isobutyraldehyd (242 mmol) und 15 g NH₄Cl (280 mmol) werden in 500 ml Wasser und 250 ml Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wer-

den unter starkem Rühren 65 g Zinkpulver (1 mol) in kleinen Portionen über 1 h hinzugegeben. Der Ansatz wird über Nacht in einem großen Eisbad gerührt. Anschließend wird mit Büchnertrichter und Saugflasche vom Feststoff abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit 3 × 150 ml Methanol gewaschen. Das vereinigte Filtrat wird mit 4 × 250 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigte organische Phase mit 300 ml ges. Kochsalzlösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird bei -30 °C aus Petrolether kristallisiert.

Ausbeute: 31,2 g (218 mmol; 90 %) farbloses Öl, das im Kühlschrank erstarrt.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 1,10 (d, 6H), 1,48 (s, 9H), 3,18 (m, 1H), 6,63 (d, 1H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) δ 18,82 (+), 25,82 (+), 27,85 (+), 68,64 (o), 139,65 (+).

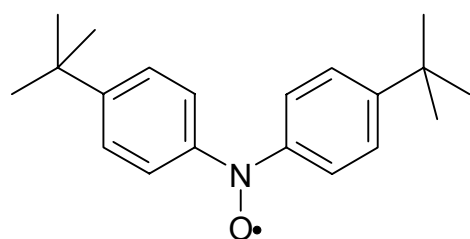
1-Brom-4-*tert*-butyl-benzol (35**)**^[97]C₁₀H₁₃Br M_r = 213,12

Bo74

In einem Kolben mit Rückflußkühler, Innenthermometer und Tropftrichter werden 100 ml *tert*-Butylbenzol (0,65 mol) mit 1,3 g Eisenpulver gerührt. Über einen Zeitraum von 1 h werden 33 ml Brom (0,65 mol) bei 25 °C zugetropft, wobei Gasentwicklung zu beobachten ist (Bromwasserstoff). Die Lösung wird über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird die organische Phase nacheinander mit verdünnter Natriumhydrogensulfitlösung, 10-%-iger Natronlauge und Wasser gewaschen und im Vakuum bei 75 °C/5 mbar destilliert.

Ausbeute: 124 g (0,58 mol; 90 %) farbloses Öl, das im Kühlschrank erstarrt.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 1,30 (s, 9H), 7,23-7,28 (m, 2H), 7,39-7,43 (m, 2H).

Bis-(4-*tert*-butyl-phenyl)-nitroxid (36**)**^[32,43,105]C₂₀H₂₆NO M_r = 296,44

Bo63

In einem Kolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wird unter N₂ zu 2,84 g ausgeheizten Magnesiumspänen (117 mmol) mit einem Körnchen Iod in 50 ml abs. THF eine Lösung von 25 g 1-Brom-4-*tert*-butylbenzol **35** (117 mmol) in 50 ml abs. THF getropft und zum Sieden erhitzt, bis das Magnesium nahezu vollständig aufgelöst ist. Zu der Grignard-Lösung werden bei Raumtemperatur 6,2 g Isopentylnitrit (53 mmol) in 25 ml abs. THF langsam getropft und nach der Zugabe noch 3 h gerührt. Zur Hydrolyse wird das Reakti-

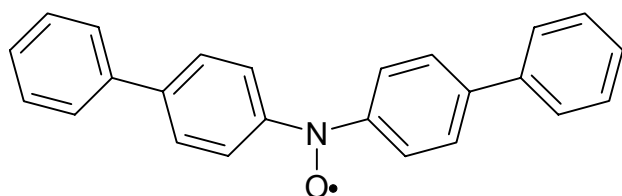
onsgemisch mit konz. NH_4Cl -Lösung versetzt und mit Diethylether mehrmals extrahiert. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer eingengt und in 270 ml Methanol und 20 ml konz. NH_3 -Lösung mit 0,6 g $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gelöst. Durch die heftig gerührte Lösung wird für 1 h mit einer Membranpumpe Luft geleitet, anschließend wird der Hauptteil Methanol und Ammoniak im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 270 ml Wasser, 80 ml ges. NaHSO_4 -Lösung und 120 ml Chloroform aufgenommen, die Phasen werden getrennt und noch mit 2×50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel PE:EE = 6:1) und in Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 7,5 g dunkelrote Kristalle (25 mmol; 48 %), F 131 °C.

Zusammensetzung ber. C 81,04 %, H 8,84 %, N 4,73 %, O 5,40 %

gem. C 80,15 %, H 8,78 %, N 4,55 %, O 5,44 %.

Bis-(biphenyl-4-yl)-nitroxid (**38**)^[32,43,104]



$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{NO}$ $M_r = 336,42$

Bo55

Die Herstellung erfolgt zunächst analog zu **36**. Als Edukte werden 7 g 4-Brombiphenyl (30 mmol), 0,73 g Magnesium

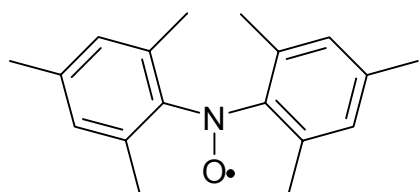
(30 mmol) und 1,18 g Isopentylnitrit (10 mmol) eingesetzt. Nach dem Ausschütteln wird eine farblose unlösliche Substanz (Quaterphenyl) als Nebenprodukt durch Filtration abgetrennt. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt.

Ausbeute: 1,28 g auerginefarbene Blättchen (3,8 mmol; 38 %). F 211 °C.

Zusammensetzung ber. C 85,69 %, H 5,39 %, N 4,16 %, O 4,76 %

gem. C 85,05 %, H 5,41 %, N 4,03 %, O 5,05 %.

Bis-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-nitroxid (**39**)^[32,43]



$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NO}$ $M_r = 268,38$

Bo60/(Bo52/Bo53)

Die Herstellung erfolgt analog zu **36**. Aus 33 g Bromesitylen (165 mmol), 4 g Magnesium (165 mmol) und 8,9 g Isopentylnitrit (76 mmol) wird nach säulenchromatographischer Trennung (Laufmittel PE:EE = 6:1) und mehrmaligem Kristallisieren aus Methanol das Produkt erhalten.

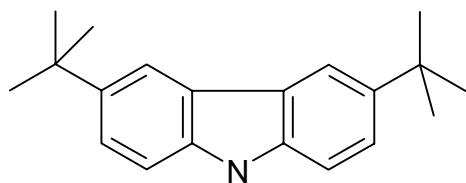
Ausbeute: 10,6 g karminrote Kristalle (39 mmol; 52 %), F 133 °C.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 in Gegenwart von Pentafluorphenylhydrazin) δ 1,97 (s,

12H), 2,23 (s, 6H), 6,78 (s, 4H).

Zusammensetzung ber. C 80,56 %, H 8,26 %, N 5,22 %, O 5,96 %

gem. C 80,37 %, H 8,30 %, N 5,20 %, O 5,60 %.

3,6-Di-*tert*-butyl-carbazol (41)^[97,106-109]C₂₀H₂₅N M_r = 279,43

Bo82/(Bo70/Bo71)

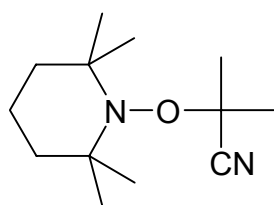
Eine Mischung aus 20 g Carbazol (120 mmol) und 25 g *tert*-Butylchlorid (270 mmol) wird unter N₂ mit 5 g AlCl₃ versetzt und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Eiswasser hydrolysiert und mit Diethylether und Na₂CO₃-Lösung geschüttelt. Die abgetrennte organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer entfernt. Um aus dem Rohprodukt (36 g) nicht- und einfachsubstituiertes Carbazol zu entfernen, werden diese aus 500 ml und anschließend aus 150 ml Ethanol im Kühlschrank kristallisiert. Der Rückstand der Mutterlösung wird säulenchromatographisch getrennt (Laufmittel PE:EE = 10:1) und aus Hexan kristallisiert.

Ausbeute: 9,2 g farblose Blättchen (33 mmol; 27 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 1,45 (s, 18H), 7,30-7,34 (m, 2H), 7,44-7,49 (m, 2H), 8,07-8,08 (m, 2H).

Zusammensetzung ber. C 85,97 %, H 9,02 %, N 5,01 %

gem. C 86,00 %, H 8,59 %, N 4,99 %.

2-Methyl-2-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-yloxy)-propionitril (43)^[57]

„IBN-TEMPO“

C₁₃H₂₄N₂O M_r = 224,35

Bo86/(Bo85)

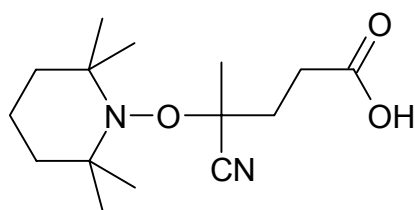
1,56 g TEMPO (10 mmol) und 1,64 g AIBN (10 mmol) werden in 8 ml Benzol für 70 h auf 60 °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird eingedampft und säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 10:1).

Ausbeute: 1,08 g farblose Kristalle (4,8 mmol; 48 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 1,11 (s, 6H), 1,22 (s, 6H), 1,28-1,39 (m, 2H), 1,45-1,55 (m, 4H), 1,68 (s, 6H).

Zusammensetzung ber. C 69,60 %, H 10,78 %, N 12,49 %, O 7,13 %

gem. C 69,12 %, H 10,91 %, N 12,14 %, O 6,86 %.

4-Cyan-4-methyl-4-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-yloxy)-butansäure (44)^[57]

„CVS-TEMPO“

C₁₅H₂₆N₂O₃ M_r = 282,39

Bo120

1,4 g 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) (5 mmol) und 780 mg TEMPO (5 mmol) werden in 50 ml Dioxan 90 min auf 85 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum weitgehend entfernt. Die verbliebene Lösung wird in einen zehnfachen Überschuß von Petroether und

Essigester (10:1) gegeben, der Niederschlag durch Filtration abgetrennt und das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockne eindampft. Das Rohprodukt wird aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 770 mg farblose Kristalle (2,73 mmol; 55 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 1,09/1,10/1,14/1,31 (jeweils s, 12H), ca. 1,30-1,45 (m, 2H), 1,45-1,57 (m, 4H), 1,69 (s, 3H), 2,08-2,45 (m, 2H), 2,58-2,92 (m, 2H).

Zusammensetzung ber. C 63,80 %, H 9,28 %, N 9,92 %, O 17,00 %

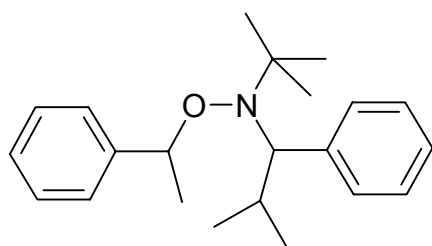
gem. C 62,56 %, H 9,17 %, N 9,57 %, O 17,20 %.

N-tert-Butyl-N-(2-methyl-1-phenyl-propyl)-O-(1-phenyl-ethyl)-hydroxylamin

(46) „PhEt-TIPNO“^[32]

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NO}$ $M_r = 325,50$

1. Variante: Bo40



Eine Lösung von 3 g TIPNO (13,6 mmol) und 2 g Di-*tert*-butylperoxid (13,6 mmol) in 50 ml Ethylbenzol wird unter N_2 4 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lö-

sungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 100:1).

Ausbeute: 1,29 g (3,96 mmol; 29 %) farbloses Öl.

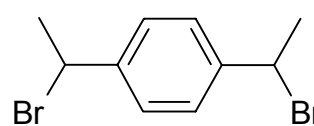
2. Variante: Bo182

1,04 g Styrol (10 mmol) und 2,2 g TIPNO (10 mmol) werden in 10 ml Isopropanol gelöst. In der turbulent an der Luft gerührten Lösung wird 713 mg feingemahlener Katalysator **50** (2 mmol) suspendiert, und es werden langsam 757 mg NaBH_4 (20 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 0,5 M HCl und Chloroform aufgenommen, die organische Phase mit Wasser säurefrei gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 2,18 g (6,7 mmol; 67 %) farbloses Öl. Beide Diastereomere werden annähernd im gleichen Verhältnis erhalten ($^1\text{H-NMR}$ -Integration).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 0,22 (d, ein Dst. 3H), 0,54 (d, ein Dst. 3H), 0,77 (s, ein Dst. 9H), 0,92 (d, ein Dst. 3H), 1,04 (s, ein Dst. 9H), 1,31 (d, ein Dst. 3H), 1,34-1,40 (m, ein Dst. 1H), 1,54 (d, ein Dst. 3H), 1,62 (d, ein Dst. 3H), 2,29-2,38 (m, ein Dst. 1H), 3,29 (d, ein Dst. 1H), 3,41 (d, ein Dst. 1H), 4,87-4,93 (m, beide Dst. je 1H), 7,12-7,60 (m, beide Dst. je 10H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 21,13 (+), 21,24 (+), 22,04 (+), 22,20 (+), 23,24 (+), 24,77 (+), 28,27 (+), 28,46 (+), 31,66 (+), 32,08 (+), 60,43 (o), 60,57 (o), 72,17 (+), 72,26 (+), 82,88 (+), 83,55 (+), 126,21 (+), 126,39 (+), 126,68 (+), 127,06 (+), 127,22 (+), 127,25 (+), 127,29 (+), 127,33 (+), 127,43 (+), 128,09 (+), 128,12 (+), 128,80 (+), 130,97 (+), 131,01 (+), 142,33 (o), 142,52 (o), 145,06 (o), 145,83 (o).

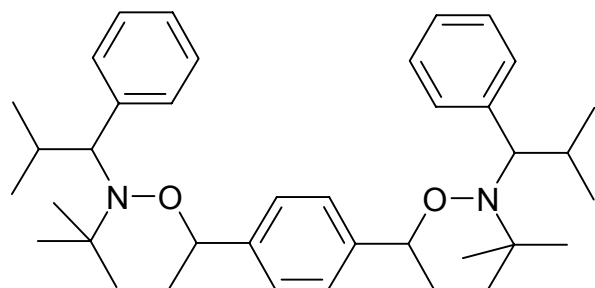
1,4-Bis-(1-brom-ethyl)-benzol (47)^[97]C₁₀H₁₂Br₂ M_r = 292,02

Bo59/(Bo35/Bo99)

Eine Lösung von 10 g 1,4-Diethyl-benzol (74,5 mmol) in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff wird mit 26,7 g *N*-Bromsuccinimid (150 mmol) und 0,3 g AIBN versetzt und 5 h unter Rückfluß erwärmt und gerührt. Anschließend wird vom Feststoff abgesaugt, der Filterkuchen mit etwas Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingedampft. Das Rohprodukt wird aus Diethylether kristallisiert.

Ausbeute: 13,7 g farblose Kristalle (47 mmol; 63 %), F 119 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 2,04 (d, 6H), 5,19 (q, 2H), 7,41 (s, 4H).

1,4-Bis-{1-[*N*-*tert*-butyl-*N*-(2-methyl-1-phenyl-propyl)-aminoxy]-ethyl}-benzol (48) TIPNO-EtPhEt-TIPNOC₃₈H₅₆N₂O₂ M_r = 572,88

Bo83/(Bo84)

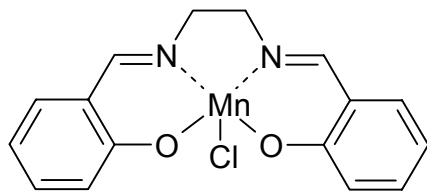
Zunächst wird der Arbeitsvorschrift für TIPNO (3) gefolgt. Es werden 50 mmol Phenylmagnesiumbromid in 60 ml abs. Diethylether hergestellt und mit 4,3 g

N-*tert*-Butyl-α-isopropylnitron (34; 30 mmol) zur Reaktion gebracht. Auf der Stufe des Hydroxylamins wird statt der Oxidation das getrocknete Zwischenprodukt unter N₂ in 150 ml abs. Tetrahydrofuran aufgenommen und mit 1 g NaH (80 %; 33 mmol) versetzt. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur werden der Mischung 2,34 g 1,4-Bis-(1-brom-ethyl)-benzol (47; 8 mmol) hinzugegeben. Es wird 16 h zum Rückfluß erhitzt, anschließend das THF im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Wasser und Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 15:1). Die erhaltene Fraktion (3,7 g) ist eine Mischung aus 48 und Eliminierungsprodukten mit styrolischer Doppelbindung (Verhältnis nach ¹H-NMR-Integration Alkoxyamin:Doppelbindung = 58:42). Durch Ausfrieren in Methanol bei -30 °C kann ein Diastereomer in kleiner Menge abgetrennt werden.

Ausbeute: 119 mg farblose Kristalle (0,2 mmol; 2,6 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 0,22 (d, 6H), 0,97 (d, 6H), 1,05 (s, 18H), 1,19-1,37 (m, 2H), 1,54 (d, 6H), 3,32 (d, 2H), 4,94 (q, 2H), 7,05-7,21 (m, 6H), 7,22-7,35 (m, 4H), 7,41 (s, 4H).

[*N,N'*-Disalicyliden-1,2-ethandiaminato(2-)]mangan(III)chlorid (50**)**^[121-124]



„Mn-Salen-Cl“

$C_{16}H_{14}ClMnN_2O_2$ $M_r = 356,69$

Bo162/(Bo36/Bo134)

Unter N_2 werden 91 g Manganacetat ($MnAc_2 \cdot 4H_2O$; 370 mmol) in 1 l Methanol gelöst und 50 g Salen (*N,N'*-Disalicyliden-1,2-ethandiamin; 185 mmol) hinzugefügt. Nach 2 h Erwärmen zum Rückfluß werden 110 g NaCl in 400 ml Wasser dazugegeben und die Mischung im Luftstrom 1 h unter turbulentem Rühren weiter im Rückfluß gehalten. Anschließend wird im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der braune Rückstand wird mit 800 ml siedendem Wasser extrahiert. Es wird heiß filtriert und aus dem Filtrat über Nacht bei Raumtemperatur kristallisiert. Die braunen Kristalle werden abgetrennt und die Mutterlösung zur weiteren Extraktion des Rohprodukts verwendet (insgesamt viermal). Das Produkt wird bei 110 °C im Vakuum getrocknet.

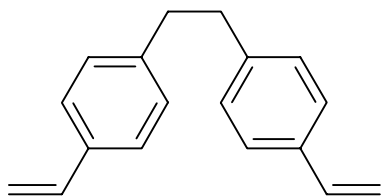
Ausbeute: 59 g braune Kristalle (165 mmol; 89 %).

IR (KBr) Wellenzahlen [cm^{-1}] 1626, 1601, 1543, 1468, 1445, 1389, 1335, 1329, 1296, 1202, 1152, 1130, 1090, 1049, 1034, 980, 964, 903, 866, 800, 772, 631, 598, 469, 405.

Zusammensetzung ber. C 53,88 %, H 3,96 %, N 7,85 %

gem. C 53,43 %, H 3,90 %, N 7,75 %.

1,2-Bis-(4-vinyl-phenyl)-ethan (51**) „BVPE“**^[125,126]



$C_{18}H_{18}$ $M_r = 234,34$

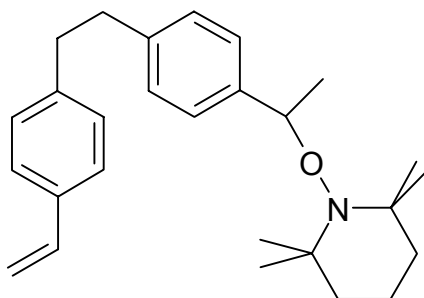
Bo126

100 g 4-Vinyl-benzylchlorid (techn. 90 % Reinheit; 590 mmol) werden bei 0 °C unter N_2 langsam zu 8 g ausgeheiztem Magnesium (330 mmol) in 500 ml abs. THF getropft. Das Reaktionsgemisch wird 24 h gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Aufarbeitung geschieht durch Hydrolyse mit NH_4Cl -Lösung und Ausschütteln mit Chloroform. Das nach Abdampfen des Chloroforms verbleibende Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt.

Ausbeute: 45,4 g farblose Blättchen (194 mmol; 66 %).

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 2,88 (s, 4H), 5,19 (dd, 2H), 5,70 (dd, 2H), 6,68 (dd, 2H) 7,09-7,13 (m, 4H), 7,29-7,33 (m, 4H).

2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-{4-[2-(4-vinyl-phenyl)-ethyl]-phenyl}-ethoxy)-piperidin (52**) „BVPE-TEMPO“**



$C_{27}H_{37}NO$ $M_r = 391,60$

Bo167/(Bo174)

2,34 g BVPE (**51**; 10 mmol) und 781 mg TEMPO (5 mmol) werden in 5 ml Toluol und 20 ml Isopropanol durch gelindes Erwärmen gelöst. Es werden 178 mg gemahlener Katalysator **50** (0,5 mmol) zuge-

geben sowie portionsweise 378 mg NaBH_4 (10 mmol). Die Suspension wird bei Raumtemperatur 24 h turbulent an der Luft gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 0,5 M HCl und Chloroform aufgenommen, die organische Phase mit Wasser säurefrei gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Bei der säulenchromatographischen Trennung (Laufmittel PE:EE = 20:1) wird als erste Fraktion ein Teil des Edukts BVPE zurückgewonnen, zweite Fraktion ist das Produkt.

Ausbeute: 1,16 g (2,96 mmol; 59 %) farbloses Öl, das im Kühlschrank erstarrt, weiterhin: 1,01 g BVPE (4,31 mmol; 61 % des nicht umgesetzten Anteils).

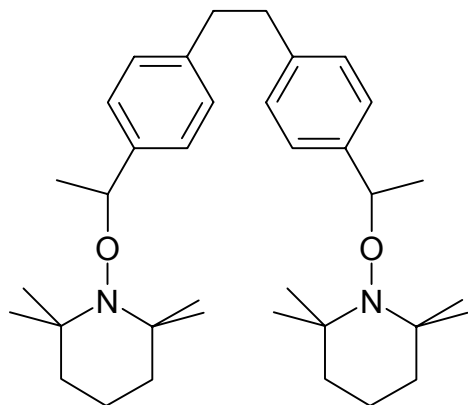
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 0,66/1,03/1,16/1,28 (jeweils br s, 12H), ca. 1,35-1,60 (m, 6H), 1,47 (d, 3H), 2,88 (s, 4H), 4,75 (q, 1H), 5,18 (dd, 1H), 5,69 (dd, 1H), 6,69 (dd, 1H), 7,07-7,12 (m, 4H), 7,20-7,22 (m, 2H), 7,28-7,32 (m, 2H).

1,2-Bis-{4-[1-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-yloxy)-ethyl]-phenyl}-ethan (**53**)

„Bis-TEMPO“

$\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_2$ $M_r = 548,86$

Bo160/(Bo174)



1,17 g BVPE (**51**; 5 mmol) und 1,56 g TEMPO (10 mmol) werden in 4 ml Toluol und 10 ml Isopropanol gelöst. Es werden 357 mg feingemahlener Katalysator **50** (1 mmol) zugegeben sowie 757 mg NaBH_4 (20 mmol) in kleinen Portionen. Die Suspension wird bei Raumtemperatur 24 h turbulent an der Luft gerührt. Anschließend wird das Reaktions-

ongemisch mit 0,5 M HCl und Chloroform aufgenommen, die organische Phase mit Wasser säurefrei gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Bei der säulenchromatographischen Trennung (Laufmittel PE:EE = 20:1) wird als erste Fraktion das Edukt BVPE erhalten, die zweite Fraktion besteht aus einfach und doppelt umgesetzten Produkt (**52** und **53**). Die Abtrennung von **53** geschieht durch Kristallisation aus Aceton. Aus der überstehenden Lösung kann durch Eindampfen **52** in sehr guter Reinheit ($\sim 95\%$ nach $^1\text{H-NMR}$, Rest **53**) gewonnen werden.

Ausbeute: 1,06 g (1,93 mmol; 39 %) farblose Kristalle **53**,

weiterhin: 0,66 g **52** (1,69 mmol; 34%) farbloses Öl, das im Kühlschrank erstarrt.

zurückgewonnenes BVPE: 0,14 g (0,60 mmol; 12 %).

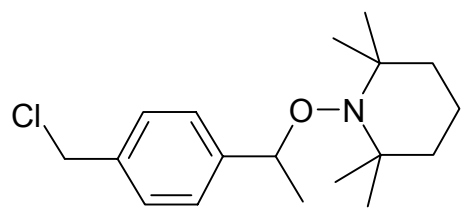
*Bem.: Während mit diesem Versuch beide Produkte hergestellt werden, sollte zur gezielten Synthese von **53** ein Ansatzverhältnis BVPE/Nitroxid wie für **59** verwendet werden.*

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 0,66/1,03/1,16/1,28 (jeweils br s, 24H), ca. 1,35-1,60 (m, 12H), 1,46 (d, 6H), 2,88 (s, 4H), 4,74 (q, 2H), 7,04-7,08 (m, 4H), 7,18-7,22 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 17,23 (–), 20,33 (+), 23,43 (+), 34,22 (+), 34,41 (+), 37,66 (–), 40,33 (–), 59,61 (o), 82,85 (+), 126,54 (+), 128,11 (+), 140,21 (o), 143,27 (o).

Zusammensetzung ber. C 78,78 %, H 10,28 %, N 5,10 %, O 5,83 %

gem. C 78,67 %, H 10,01 %, N 5,06 %, O 5,76 %.

1-[1-(4-Chlormethyl-phenyl)-ethoxy]-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (54)

„Cl-BzEt-TEMPO“^[66]
 $C_{18}H_{28}ClNO$ $M_r = 309,88$

Bo192/(Bo196/Bo183/Bo173)

1,25 g TEMPO (8 mmol) und 1,8 g 4-Vinyl-benzylchlorid (11,8 mmol; durch Säulenchromatographie

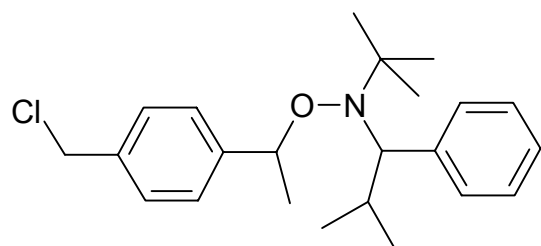
 mit Petrolether gereinigt) werden in 10 ml Isopropanol gelöst. Dazu werden 357 mg feingemahlener Katalysator **50** (1 mmol) und in kleinen Portionen 492 mg $NaBH_4$ (13 mmol) gegeben. Die Suspension wird bei Raumtemperatur 24 h an der Luft turbulent gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 0,5 M HCl und Chloroform aufgenommen, die organische Phase mit Wasser säurefrei gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 1,75 g farblose Kristalle (5,65 mmol; 71 %).

 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 0,67/1,02/1,15/1,27 (jeweils br s, 12H), ca. 1,35-1,55 (m, 6H), 1,46 (d, 3H), 4,59 (s, 2H), 4,82 (q, 1H), 7,32 (s, 4H).

Zusammensetzung ber. C 69,77 %, H 9,11 %, N 4,52 %, O 5,16 %

gem. C 70,03 %, H 9,14 %, N 4,52 %, O 5,37 %.

***N*-tert-Butyl-*O*-[1-(4-chlormethyl-phenyl)-ethyl]-*N*-(2-methyl-1-phenyl-propyl)-hydroxylamin (55) „Cl-BzEt-TIPNO“**

 $C_{23}H_{32}ClNO$ $M_r = 373,97$

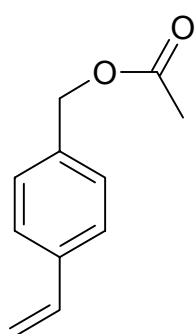
Bo230

5,95 g TIPNO (27 mmol) und 6,1 g 4-Vinyl-benzylchlorid (40 mmol; Reinigung durch Vakuumdestillation und anschließende Säulen-

 chromatographie mit Petrolether) werden in 25 ml Isopropanol gelöst. Es werden 2,85 g gemahlener Katalysator **50** (8 mmol) und in kleinen Portionen 1,9 g $NaBH_4$ (50 mmol) hinzugefügt. Die Mischung wird 24 h bei Raumtemperatur turbulent an der Luft gerührt. Anschließend wird in Chloroform und 0,5 M HCl aufgenommen, die organische Phase mit Wasser säurefrei gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

 Ausbeute: 9,28 g (24,8 mmol; 92 %) farbloses Öl. Beide Diastereomere werden annähernd im gleichen Verhältnis erhalten (1H -NMR-Integration).

 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 0,23 (d, ein Dst. 3H), 0,54 (d, ein Dst. 3H), 0,78 (s, ein Dst. 9H), 0,92 (d, ein Dst. 3H), 1,04 (s, ein Dst. 9H), 1,30 (d, ein Dst. 3H), 1,34-1,40 (m, ein Dst. 1H), 1,54 (d, ein Dst. 3H), 1,61 (d, ein Dst. 3H), 2,23-2,42 (m, ein Dst. 1H), 3,30 (d, ein Dst. 1H), 3,42 (d, ein Dst. 1H), 4,57 (d, beide Dst. je 2H), 4,91 (q, beide Dst. je 1H), 7,13-7,63 (m, beide Dst. je 9H).

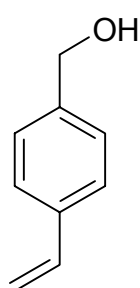
4-Vinyl-benzylacetat (56**)**
 $C_{11}H_{12}O_2 \quad M_r = 176,22$

Bo238/Bo240

4 g 4-Vinyl-benzylchlorid (26,2 mmol) werden mit 6,5 g Natriumacetat (79,2 mmol) in 50 ml DMSO für 4 h auf 80 °C erhitzt. Die Lösung wird in 500 ml Wasser gegeben und mit 3 × 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 3 × 100 ml Wasser gewaschen, um Reste des DMSO zu entfernen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Verdampfen des Lösungsmittels wird ein im 1H -

NMR sauberes Produkt als farbloses Öl in quantitativer Ausbeute erhalten.

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 2,09 (s, 3H), 5,09 (s, 2H), 5,26 (d, 1H), 5,75 (d, 1H), 6,74 (dd, 1H), 7,29-7,42 (m, 4H).

4-Vinyl-benzylalkohol (57**)**
 $C_9H_{10}O \quad M_r = 134,18$

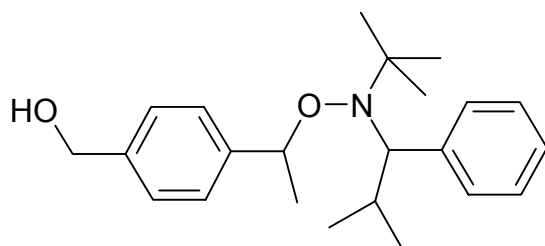
Bo239/Bo240

4,6 g 4-Vinyl-benzylacetat **56** (26,1 mmol) werden mit 5,8 g KOH (103 mmol) in 10 ml Wasser und 20 ml Ethanol 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit Diethylether und Wasser aufgenommen und die organische Phase mit Wasser basefrei gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer

vorsichtig entfernt, da das Produkt etwas flüchtig ist.

Ausbeute: quantitativ, farblose Kristalle.

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 2,00 (s, 1H), 4,64 (s, 2H), 5,24 (d, 1H), 5,74 (d, 2H), 6,71 (dd, 1H), 7,27-7,41 (m, 4H).

(4-{1-[*N*-*tert*-Butyl-*N*-(2-methyl-1-phenyl-propyl)-aminoxy]-ethyl}-phenyl)-methanol (58**) „HO-BzEt-TIPNO“**
 $C_{23}H_{33}NO_2 \quad M_r = 355,52$

Bo245

2,2 g TIPNO (10 mmol) und 1,9 g 4-Vinyl-benzylalkohol (**57**; 14 mmol) werden in 10 ml Isopropanol gelöst. Es werden 1 g gemahlener

Katalysator **50** (2,8 mmol) und in kleinen Portionen 760 mg $NaBH_4$ (20 mmol) hinzugefügt. Die Mischung wird 24 h bei Raumtemperatur turbulent an der Luft gerührt. Anschließend wird in Chloroform und 0,5 M HCl aufgenommen, die organische Phase mit Wasser säurefrei gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Aus dem Rohprodukt wird verbliebener 4-Vinyl-benzylalkohol im Vakuum der Ölpumpe verdampft. Das so erhaltene Produkt ist ohne weitere Reinigung im 1H -NMR sehr sauber.

Ausbeute: 3,5 g (9,8 mmol; 99 %) schwach gelbliches Öl. Beide Diastereomere werden

annähernd im gleichen Verhältnis erhalten (^1H -NMR-Integration).

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 0,23 (d, ein Dst. 3H), 0,54 (d, ein Dst. 3H), 0,78 (s, ein Dst. 9H), 0,94 (d, ein Dst. 3H), 1,04 (s, ein Dst. 9H), 1,30 (d, ein Dst. 3H), 1,33-1,48 (m, ein Dst. 1H), 1,54 (d, ein Dst. 3H), 1,62 (d, ein Dst. 3H), 1,80 (br s, beide Dst. je 1H), 2,23-2,42 (m, ein Dst. 1H), 3,31 (d, ein Dst. 1H), 3,41 (d, ein Dst. 1H), 4,67 (d, beide Dst. je 2H), 4,85-4,98 (m, beide Dst. je 1H), 7,13-7,50 (m, beide Dst. je 9H).

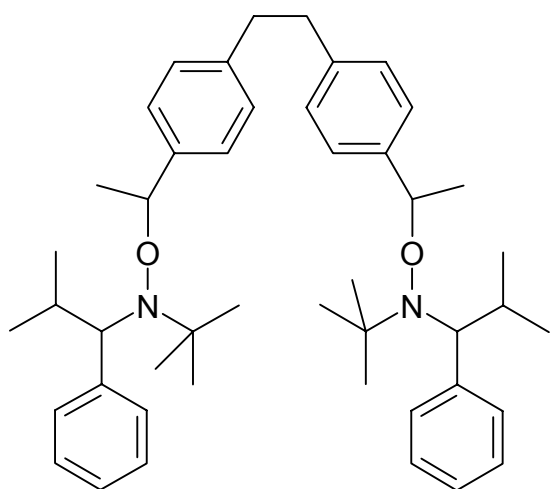
^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 21,14 (+), 21,93 (+), 22,10 (+), 23,26 (+), 24,76 (+), 28,21 (+), 28,40 (+), 31,70 (+), 32,00 (+), 60,39 (o), 60,45 (o), 65,22 (-), 72,14 (+), 82,38 (+), 83,28 (+), 126,17 (+), 126,34 (+), 126,75 (+), 126,88 (+), 127,13 (+), 127,19 (+), 127,36 (+), 130,86 (+), 130,94 (+), 139,12 (o), 139,78 (o), 142,21 (o), 142,41 (o), 144,51 (o), 145,31 (o).

1,2-Bis-(4-{1-[*N*-*tert*-butyl-*N*-(2-methyl-1-phenyl-propyl)-aminoxy]-ethyl}-phenyl)-ethan (59**) „Bis-TIPNO“**

$\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_2$ $M_r = 677,04$

Bo168/(Bo202)

1,76 g TIPNO (8 mmol) und 469 mg BVPE (2 mmol) werden in 10 ml Isopropanol und 1 ml Toluol gelöst. Dazu werden 285 mg feingemahlener Katalysator **50** (0,8 mmol) und in kleinen Portionen 303 mg NaBH_4 (8 mmol) gegeben. Die Suspension wird bei Raumtemperatur 24 h an der Luft turbulent gerührt. Anschließend wird das Reaktionsge-



misch mit 0,5 M HCl und Chloroform aufgenommen, die organische Phase mit Wasser säurefrei gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel Petrolether). Ausbeute: 1,06 g (1,57 mmol; 78 %) hochviskoses Öl, das im Kühlschrank langsam erstarrt. Es handelt sich gemäß NMR-Spektrum um ein Gemisch von zwei Diastereomeren, die annähernd im gleichen Verhältnis erhalten werden.

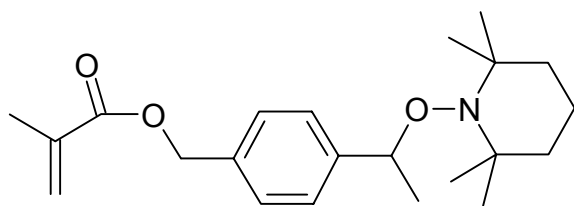
^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 0,23 (d, ein Dst. 6H), 0,54 (d, ein Dst. 6H), 0,77 (s, ein Dst. 18H), 0,92 (d, ein Dst. 6H), 1,04 (s, ein Dst. 18H), 1,30 (d, ein Dst. 6H), 1,30-1,45 (m, ein Dst. 2H), 1,52 (d, ein Dst. 6H), 1,61 (d, ein Dst. 6H), 2,22-2,43 (m, ein Dst. 2H), 2,89 (dd, beide Dst. je 4H), 3,29 (d, ein Dst. 2H), 3,41 (d, ein Dst. 2H), 4,79-4,94 (m, beide Dst. je 2H), 7,01-7,48 (m, beide Dst. je 8H).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 21,13 (+), 21,24 (+), 22,06 (+), 22,26 (+), 23,14 (+), 24,62 (+), 28,31 (+), 28,42 (+), 31,60 (+), 32,03 (+), 37,68 (-), 37,84 (-), 60,34 (o), 60,55 (o), 72,11 (+), 72,27 (+), 82,71 (+), 83,23 (+), 126,19 (+), 126,24 (+), 126,35 (+), 127,05 (+), 127,22 (+), 127,39 (+), 128,21 (+), 130,99 (+), 140,13 (o), 140,83 (o), 142,34 (o), 142,54 (o), 142,60 (o), 143,29 (o).

Zusammensetzung ber. C 81,61 %, H 9,53 %, N 4,14 %

gem. C 81,18 %, H 9,17 %, N 4,03 %.

2-Methyl-acrylsäure-4-[1-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-yloxy)-ethyl]-benzyl-ester (60) „MAS-BzEt-TEMPO“



$C_{22}H_{33}NO_3$ $M_r = 359,51$

Bo244

275 mg Cl-BzEt-TEMPO (**54**; 0,89 mmol) und 288 mg (2,66 mmol) Natriummethacrylat

werden in 15 ml DMSO 1 h bei 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 300 ml Wasser gegeben und mit 3 × 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 3 × 100 ml Wasser sorgfältig gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 320 mg (0,89 mmol; quantitativ) farblose Kristalle.

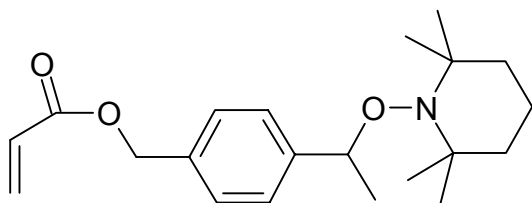
1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 0,68/1,02/1,15/1,28 (jeweils br s, 12H), ca. 1,35-1,55 (m, 6H), 1,47 (d, 3H), 1,97 (dd, 3H), 4,82 (q, 1H), 5,58 (quint, 1H), 6,16 (dq, 1H), 7,31 (s, 4H).

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$) δ 17,21 (-), 18,37 (+), 20,38 (+), 23,59 (+), 34,23 (+), 34,44 (+), 40,33 (-), 59,68 (o), 66,32 (-), 81,72 (+), 125,74 (-), 126,69 (+), 127,74 (+), 134,46 (o), 136,29 (o), 145,78 (o), 167,29 (o).

Zusammensetzung ber. C 73,50 %, H 9,25 %, N 3,90 %, O 13,35 %

gem. C 73,01 %, H 9,02 %, N 3,79 %, O 13,02 %.

Acrylsäure-4-[1-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-yloxy)-ethyl]-benzylester (61)



„AS-BzEt-TEMPO“

$C_{21}H_{31}NO_3$ $M_r = 345,49$

Bo217

1 g Cl-BzEt-TEMPO (**54**; 3,23 mmol) und 910 mg Natriumacrylat (9,68 mmol) werden in

50 ml DMSO 3 h bei 70 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 500 ml Wasser gegeben und mit 3 × 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 3 × 200 ml Wasser sorgfältig gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 1,1 g (3,18 mmol; 98 %) farblose Kristalle.

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 0,68/1,03/1,16/1,28 (jeweils br s, 12H), ca. 1,35-1,55 (m, 6H), 1,47 (d, 3H), 4,79 (q, 1H), 5,19 (s, 2H), 5,84 (dd, 1H), 6,17 (dd, 1H), 6,46 (dd, 1H), 7,32 (s, 4H).

Zusammensetzung ber. C 73,01 %, H 9,04 %, N 4,05 %, O 13,89 %

gem. C 72,69 %, H 9,25 %, N 4,03 %, O 13,62 %.

2-Methyl-acrylsäure-4-{1-[*N*-*tert*-butyl-*N*-(2-methyl-1-phenyl-propyl)-
aminooxy]-ethyl}-benzylester (62)
„MAS-BzEt-TIPNO“
 $C_{27}H_{37}NO_3$ $M_r = 423,60$
1. Variante: Bo246

Unter Stickstoff werden in 8 ml abs.

 Toluol 750 mg HO-BzEt-TIPNO (**58**;

2,1 mmol) und 0,3 g Triethylamin (3 mmol) gelöst. Es werden langsam 0,36 g Methacrylsäurechlorid (3 mmol) hinzugegeben, 1 h bei Raumtemperatur und 2 h bei 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird durch Ausschütteln mit NaHCO₃-Lösung und Ether aufgearbeitet, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft.

Ausbeute: Rohprodukt 1,02 g gelbliches Öl, nach ¹H-NMR-Spektrum ca. 80 %.

2. Variante: Bo256

Die Herstellung erfolgt analog zu **60** (Bo244). Aus 2,42 g Cl-BzEt-TIPNO (**55**; 7 mmol) und 2,27 g Natriummethacrylat (21 mmol) in 70 ml DMSO wird ein im ¹H-NMR weitgehend sauberes Rohprodukt erhalten.

Ausbeute: 3 g (quantitativ) schwach gelbes Öl. Beide Diastereomere werden annähernd im gleichen Verhältnis erhalten (¹H-NMR-Integration).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 0,21 (d, ein Dst. 3H), 0,54 (d, ein Dst. 3H), 0,79 (s, ein Dst. 9H), 0,91 (d, ein Dst. 3H), 1,04 (s, ein Dst. 9H), 1,30 (d, ein Dst. 3H), 1,34-1,40 (m, ein Dst. 1H), 1,54 (d, ein Dst. 3H), 1,62 (d, ein Dst. 3H), 1,97 (m, beide Dst. je 3H), 2,23-2,42 (m, ein Dst. 1H), 3,31 (d, ein Dst. 1H), 3,42 (d, ein Dst. 1H), 4,93 (q, beide Dst. je 1H), 5,19 (d, beide Dst. je 2H), 5,55-5,60 (m, beide Dst. je 1H), 6,15-6,20 (m, beide Dst. je 1H), 7,12-7,48 (m, beide Dst. je 9H).

Acrylsäure-4-{1-[*N*-*tert*-butyl-*N*-(2-methyl-1-phenyl-propyl)-aminooxy]-ethyl}-
benzylester (63) „AS-BzEt-TIPNO“
 $C_{26}H_{35}NO_3$ $M_r = 409,57$
Bo237

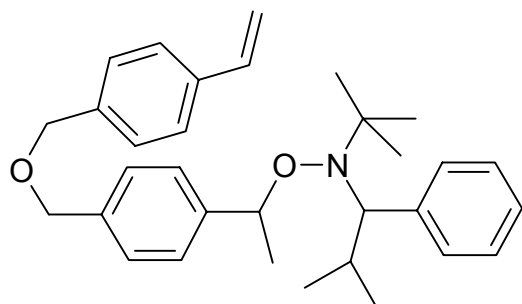
Die Herstellung erfolgt analog zu **61** (Bo217). Aus 3,74 g Cl-BzEt-TIPNO (**55**; 10 mmol) und 2,8 g Natriumacrylat

(30 mmol) wird ein im ¹H-NMR weitgehend sauberes Rohprodukt erhalten.

Ausbeute: 4,05 g (quantitativ) schwach gelbes Öl. Beide Diastereomere werden annähernd im gleichen Verhältnis erhalten (¹H-NMR-Integration).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 0,22 (d, ein Dst. 3H), 0,54 (d, ein Dst. 3H), 0,79 (s, ein Dst. 9H), 0,92 (d, ein Dst. 3H), 1,04 (s, ein Dst. 9H), 1,30 (d, ein Dst. 3H), 1,34-1,40 (m, ein Dst. 1H), 1,54 (d, ein Dst. 3H), 1,62 (d, ein Dst. 3H), 2,23-2,42 (m, ein Dst. 1H), 3,31 (d, ein Dst. 1H), 3,42 (d, ein Dst. 1H), 4,92 (q, beide Dst. je 1H), 5,18 (d, beide Dst. je 2H), 5,81 (dd, beide Dst. je 1H), 6,16 (dd, beide Dst. je 1H), 6,45 (dd, beide Dst. je 1H), 7,12-7,48 (m, beide Dst. je 9H).

***N*-tert-Butyl-*N*-(2-methyl-1-phenyl-propyl)-*O*-{1-[4-(4-vinyl-benzyloxymethyl)-phenyl]-ethyl}-hydroxylamin (**64**)
„VBz-O-BzEt-TIPNO“**



$C_{32}H_{41}NO_2$ $M_r = 471,69$

Bo247/(Bo257)

Unter N_2 -Atmosphäre werden 500 mg HO-BzEt-TIPNO (**58**; 1,4 mmol) in 5 ml abs. THF gelöst und mit 50 mg Natriumhydrid (80-%-ige

Suspension in Mineralöl; 1,7 mmol) versetzt. Die Mischung wird 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 260 mg 4-Vinyl-benzylchlorid (1,7 mmol) hinzugegeben und 4 h zum Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Diethylether aufgenommen und mit ges. NH_4Cl -Lösung und mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 10:1).

Ausbeute: 550 mg schwach gelbliches Öl (ca. 75 %), nach 1H -NMR etwas verunreinigt. Beide Diastereomere werden annähernd im gleichen Verhältnis erhalten.

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 0,20 (d, ein Dst. 3H), 0,54 (d, ein Dst. 3H), 0,78 (s, ein Dst. 9H), 0,92 (d, ein Dst. 3H), 1,04 (s, ein Dst. 9H), 1,30 (d, ein Dst. 3H), 1,34-1,40 (m, ein Dst. 1H), 1,54 (d, ein Dst. 3H), 1,62 (d, ein Dst. 3H), 2,23-2,42 (m, ein Dst. 1H), 3,31 (d, ein Dst. 1H), 3,42 (d, ein Dst. 1H), 4,52-4,58 (m, beide Dst. je 4H), 4,93 (q, beide Dst. je 1H), 5,18-5,26 (m, beide Dst. je 1H), 5,67-5,78 (m, beide Dst. je 1H), 6,44-6,79 (m, beide Dst. je 1H), 7,12-7,48 (m, beide Dst. je 9H).

3.3. Umsetzungen an endfunktionalisierten Polymeren

Veresterung der Benzylalkohol-Endgruppe mit Acrylsäurechlorid

(Bo248) Von einem mit HO-BzEt-TIPNO **58** hergestelltem Polystyrol (Bo248/1; $M_n = 4990$ g/mol, PD = 1,11) werden 2 g (0,4 mmol) in 10 ml abs. Toluol gelöst und mit 400 mg Triethylamin (4 mmol) sowie 360 mg Acrylsäurechlorid (4 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird 4 h auf 70 °C erwärmt. Anschließend wird mit Toluol und Methanol verdünnt, bis eine klare Lösung entsteht und in einem zehnfachen Überschuß Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 1,77 g Polymer (88%), $M_n = 5120$ g/mol, PD = 1,13.

Substitution an der Benzylchlorid-Endgruppe mit Natriumacrylat

(Bo268/Bo269/Bo241) Von einem mit Cl-BzEt-TIPNO **55** oder Cl-BzEt-TEMPO **54** hergestelltem Polystyrol ($M_n = 6300$ -7300 g/mol) werden 4 g (ca. 0,7 mmol) mit 680 mg Natriumacrylat (7 mmol) in 20 ml THF und 50 ml DMSO gelöst. Die Reaktionslösung wird 4 h bei 70 °C gerührt und anschließend in 300 ml Wasser gegeben. Das Gemisch wird mit 3×30 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen im zehnfachen Überschuß Methanol ausgefällt.

Ausbeute: > 3,97 g Polymer (≥ 99 %).

Nitroxid-Abspaltung durch N-Phenylmaleimid^[83]

(Bo268/Bo269) 1,9 g Polystyrol, das mit TEMPO- oder TIPNO-Initiator hergestellt wurde ($M_n = 6300$ -6500 g/mol; ca. 0,33 mmol) wird mit 290 mg N-Phenylmaleimid (1,7 mmol) in 10 ml DMF 4 h auf 120 °C erwärmt und anschließend in Methanol ausgefällt.

Ausbeute (Polymer): quantitativ.

3.4. Verwendete Chemikalien

a) Initiatoren

AIBN (α,α' -Azobisisobutyronitril) wurde aus siedendem Ether umkristallisiert und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

BPO (Dibenzoylperoxid) wurde bei Raumtemperatur in Chloroform konzentriert gelöst, in Methanol ausgefällt, abgesaugt und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

b) Lösungsmittel

Die Trocknung der Lösungsmittel Tetrahydrofuran, Toluol und Diethylether für Arbeiten unter absoluten Bedingungen geschah folgendermaßen: Alle verwendeten Geräte wurden mit N_2 gespült und ausgeheizt. In das zu trocknende Lösungsmittel wurde im Stickstoffstrom Natriumdraht gepreßt und eine große Spatelspitze Benzophenon hinzugegeben. Es wurde unter N_2 zum Sieden erhitzt, bis eine tiefblaue Lösung vorlag. Von dieser Lösung wurde das absolute Lösungsmittel destilliert.

c) Monomere

Styrol wurde bei 30 mbar/ 45 °C unter N₂ destilliert.

Methylmethacrylat wurde unter N₂ über CaH₂ destilliert.

n-Butylacrylat wurde bei 48 mbar/ 58 °C unter N₂ über CaH₂ destilliert.

4-Vinyl-benzylchlorid wurde durch Ausschütteln mit 1 M NaOH, anschließend mit ges. NaCl-Lösung und Trocknen über Na₂SO₄ gereinigt. Für einige Versuche wurde es auch säulenchromatographisch gereinigt (s. Kap. 3.2).

Die destillierten Monomere wurden bei 4 °C lichtgeschützt aufbewahrt.

d) weitere Chemikalien und Hilfsstoffe

Zur Alkylierung nach Friedel-Crafts wurde *tert*-Butylchlorid über CaH₂ im Rückfluß erhitzt und unter absoluten Bedingungen destilliert und aufbewahrt.

Magnesiumspäne für Grignard-Reaktionen wurden bei 100-150 °C im Stickstoffstrom ausgeheizt.

Stickstoff als Schutzgas wurde durch konz. H₂SO₄ in einer Gaswaschflasche und Trockenrohre, die mit CaCl₂ sowie NaOH gepackt waren, geleitet.

Zur Säulenchromatographie wurde Merck Kieselgel 60 verwendet, für die Dünnschichtchromatogramme Fluka DC-Alufolie-Kieselgel mit Fluoreszenz-Indikator bei 254 nm. Zur Anfärbung diente ein methanolisches Anisaldehyd/Schwefelsäure^[97]-Tauchbad.

Alle weiteren verwendeten Chemikalien wurden in der handelsüblichen Qualität ohne Reinigung eingesetzt.

3.5. Geräteangaben***Elementaranalyse***

Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät „vario-EL“ der Firma Elementar erstellt. Die Bestimmung der Elemente C, H und N erfolgte bei einer Temperatur von 950 °C als CO₂, H₂O und N₂. Zur Detektion kam ein Wärmeleitdetektor zum Einsatz. Die Sauerstoffbestimmung wurde bei einer Temperatur von 1150 °C mit einem IR-Detektor durchgeführt. Als Kalibriersubstanzen dienten Acetanilid (C,H,N) und Benzoesäure (O).

GPC

Die Molmassenbestimmung der Polymere erfolgte durch Gelpermeationschromatographie mit THF als Eluenten. Die verwendeten Säulen bestanden aus Styrol-Divinylbenzol-Gel. Als Detektionsmethoden wurde Differentialrefraktometrie sowie die Kombination mit UV-Photometrie (254 nm) für Polystyrol eingesetzt. Alle Polymerproben wurden mit einer auf linearem Polystyrol basierenden Kalibrierung ausgewertet. Die Auswertung der Elutionskurven geschah mit Hilfe des Programms „Waters Millennium“.

DSC-Messung

Differenzkalorimetrische Messung zur Bestimmung der Glas temperatur (T_g) von Blockcopolymeren wurden auf einer „Mettler Toledo DSC 30“ vorgenommen. Es wurde eine Probenmenge von 10 mg in einem 40 μ l Aluminiumtiegel vermessen. Die Heizrate betrug 10 K/min und das Temperaturintervall -100 bis 150 °C. Es wurden Doppelmessungen vorgenommen, von denen die zweite Aufheizkurve zur Auswertung diente.

NMR-Spektren

NMR-Spektren wurden mit einem „Bruker DPX 200“ aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard verwendet. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden jeweils mit ^1H -Breitband-Entkopplung und mit der DEPT-Technik aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen „Bruker 1D-Win-NMR“ sowie „MestRe-C 2.3a“. Die mit den DEPT-Aufnahmen erhaltenen Signale sind bei der ^{13}C -chemischen Verschiebung der oben aufgeführten Daten durch die Symbole +/–/o ausgedrückt.

UV-Vis-Messungen

Die Aufnahme von UV-Vis-Spektren und photometrische Messungen wurden mit einem „Hitachi U-2000“ Spektrophotometer durchgeführt. Die Küvetten wurden auf 25 °C temperiert. Der Wellenvorschub bei Spektrenmessung betrug 200 nm/min. Bei der Photometrie wurde nach 30 s Wartezeit eine Meßzeit von 8 s gewählt.

FT-IR-Messung

Infrarotspektroskopie wurde mit einem „BIO-RAD Digilab FTS 7000“ betrieben. Es wurden Transmissionsmessungen an einem KBr-Preßling der zu untersuchenden Substanz durchgeführt. Als Referenzmessung wurde ein KBr-Preßling etwa gleicher Dicke verwendet. Der Meßbereich betrug 400-4000 cm^{-1} . Es wurden pro Messung 30 Aufnahmen gesammelt. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm „BIO-RAD Win-IR Pro 3.1“.

MALDI-TOF-Spektrometrie

Es wurden Kationen-Spektren auf einem „Bruker Biflex III“ mit 20 kV Beschleunigungsspannung und 1 m Flugbahn aufgenommen. Die Laserdesorption geschah mit einem 337 nm Stickstofflaser, Detektion im linearen Modus.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmung der Präparate erfolgte mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät „Büchi 510“ mit Silikonöl als Wärmeträger und einer Aufheizrate von 1 K/min im Bereich der Schmelztemperatur.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Synthese von Nitroxiden

Ausgangspunkt dieser Arbeit sind folgende Zielstellungen: 1. Die Untersuchung von aromatischen Nitroxiden, die bisher nicht in der NMRP eingesetzt wurden, auf ihre Anwendbarkeit und 2. die Verbesserung der Synthese von Alkoxyaminen, mit denen durch die NMRP-Technik spezielle Polymerstrukturen zugänglich sind.

Bei den in der Literatur für die NMRP eingesetzten Nitroxiden handelt es sich ausschließlich um *N*-aliphatisch substituierte. Die meisten Arbeiten beschäftigen sich mit dem Einsatz von TEMPO und seinen Derivaten.^[5,80] Auch in der vorliegenden Arbeit wird das kommerziell erhältliche TEMPO als Modellsubstanz für die Synthese funktionalisierter und bifunktionaler Alkoxyamine eingesetzt. Neben der einfachen Verfügbarkeit liegen seine Vorteile in der leichten Handhabung als Feststoff und in der sehr hohen Stabilität, weswegen z. B. bei Synthesen keine Zerfallsprodukte dieses Nitroxids abgetrennt werden müssen und die Lagerung keine Probleme bereitet.

Um allerdings bei der Polymerisation die Auswahl an Monomerarten zu erweitern, ist es notwendig, mit den sogenannten „Nitroxiden der zweiten Generation“ zu arbeiten. Im wesentlichen kommen dabei die bereits erwähnten Verbindungen TIPNO **3** und SG1 **4** in Frage. Beide sind bei Raumtemperatur flüssig und wegen ihres α -Wasserstoffatoms nur mäßig stabil. Die Anwendbarkeit auf Monomere ist in der Literatur für TIPNO^[32,85,98] detaillierter und besser dokumentiert als für SG1, bei dem es nur Veröffentlichungen über Styrol und *n*-Butylacrylat gibt. Das Nitroxid dafür wurde von der Firma Elf Atochem in Forschungsk Kooperationen zur Verfügung gestellt.^[44,84,99-103]

Aus synthetischer Sicht überwiegen die Vorteile von TIPNO, da es nach der Literatur in höherer Ausbeute hergestellt und offenbar leichter gereinigt werden kann (SG1 wird von Elf Atochem in 71 % Reinheit geliefert). Außerdem ist die Anwesenheit der Phosphonsäuregruppe bei SG1 möglicherweise für technische Produkte problematisch.

Aufgrund dieser Überlegungen wurde für die Synthese funktioneller Alkoxyamine neben TEMPO auch TIPNO gewählt. Bei der Herstellung konnte die von Braslau und Hawker^[32] angegebene Arbeitsvorschrift gut nachvollzogen werden. *tert*-Nitrobutan wird mit Zinkstaub in wäßriger NH_4Cl -Lösung zum Hydroxylamin reduziert, das direkt mit 1 Äq. Isobutyraldehyd zum Nitron **34** reagiert:

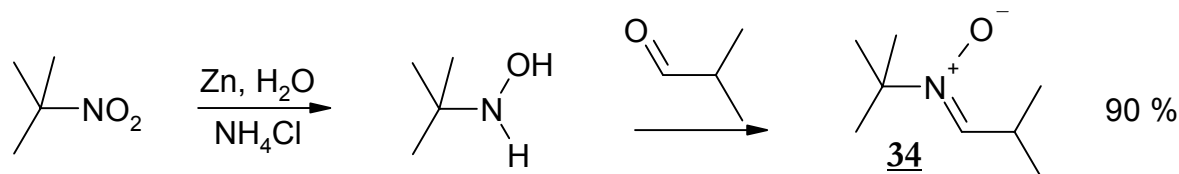


Abb. 26: Herstellung von N-tert-Butyl- α -isopropyl nitron aus tert-Nitrobutan und Isobutyraldehyd.

Die Ausbeute der Reaktion konnte durch eine längere Reaktionszeit leicht gesteigert werden (16 h: 90 % nach Umkristallisieren gegenüber 8 h: 84 % Rohprodukt^[32]).

Das Nitron wird mit einem doppelten Überschuß Phenylmagnesiumbromid zum Hydroxylamin-Salz umgesetzt, woraus nach Hydrolyse und Oxidation das Nitroxid entsteht:

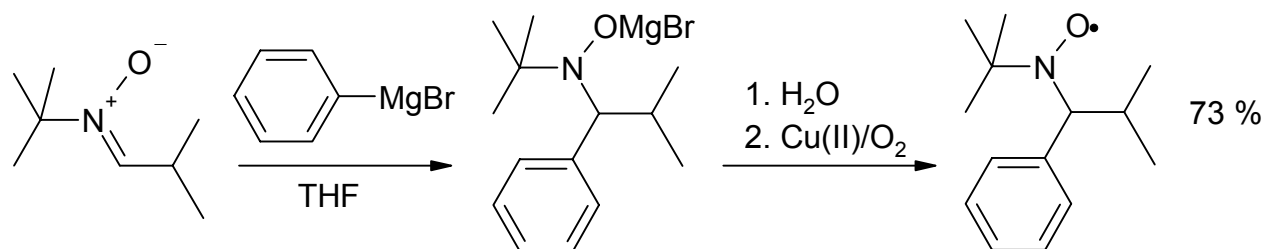


Abb. 27: Herstellung von TIPNO.

Das in einem größeren Laboransatz (250 mmol) hergestellte TIPNO wurde durch Filtration über eine Kieselgelsäule gereinigt und die Reinheit durch Dünnschichtchromatographie überprüft. Da es sich um eine paramagnetische Substanz handelt, sind NMR-Messungen direkt nicht möglich. Ein ¹H-NMR-Spektrum des Produktes in Gegenwart von Pentafluorphenylhydrazin (es erfolgt *in situ* Reduktion zum Hydroxylamin) wurde aufgenommen und mit den Literaturdaten verglichen. Die Gesamtausbeute der zweistufigen Synthese ist 66 % (vgl. 60 %^[32]).

Zur Lagerfähigkeit von TIPNO wurden folgende Beobachtungen gemacht: Das rote Öl erstarrt im Kühlschrank (4 °C), wird jedoch nach einigen Wochen wieder flüssig. Danach beschleunigt sich die Zersetzung, so daß nach etwa 5 - 6 Monaten die rote Farbe verschwunden ist und im ¹H-NMR-Spektrum keine Signale des Nitroxids mehr sichtbar sind. Wird dagegen auf -30 °C gekühlt, so bildet der Feststoff deutlicher Kristalle aus und ist noch nach mindestens sechs Monaten unverändert. Schon das mehrmalige Temperieren des Vorratsgefäßes auf Raumtemperatur führt allerdings zu merklicher Abnahme der Reinheit, was an langsamerer und unvollständiger Kristallisation erkennbar ist.

Die Umsetzung von TEMPO und TIPNO zu Alkoxyaminen und deren Einsatz in der Polymerisation wird in den Kapiteln 4.3 - 4.5 diskutiert.

Weil in der NMRP auch mit Einführung der Nitroxide der zweiten Generation eine Beschränkung in der Monomerauswahl besteht (u. a. Methacrylate), wird weiterhin nach alternativen Strukturen gesucht. Bisher wurde eine Vielzahl von α -vollsubstituierten aliphatischen Nitroxiden und eine Reihe von Nitroxiden mit einem α -H-Atom auf ihre Anwendbarkeit getestet (s. Kap. 2.3). Aromatische Nitroxide, also solche, die direkt am Stickstoffatom einen Arylsubstituenten tragen, sind in der Literatur nicht im Zusammenhang mit der NMRP erwähnt. In der vorliegenden Arbeit sollen daher einige symmetrische Diarylnitroxide hergestellt und ihr Einfluß auf die radikalische Polymerisation untersucht werden.

Wie aus den Erläuterungen in Kap. 2.3.1 hervorgeht, sind auch aromatische Nitroxide unter bestimmten Voraussetzungen stabil. Notwendig ist eine sterische Abschir-

mung der Phenylgruppe, um einen Angriff, vor allem auf die *para*-Position, zu verhindern. Besonders geeignet sind *tert*-Butyl-, Phenyl- und Methoxygruppen in *para*-Stellung sowie 2,4,6-Trimethyl-Substitution. Die Verwendung von symmetrischen Diarylnitroxiden wurde der von Aryl-*tert*-butylnitroxiden vorgezogen, weil jene synthetisch leichter zugänglich sind. Außerdem sollte der Effekt der Delokalisierung des freien Elektrons stärker ausgeprägt sein, wenn zwei aromatische Substituenten vorhanden sind. Von diesem Effekt wurden die deutlichsten Auswirkungen auf das Verhalten in der Polymerisation im Vergleich zu den aliphatischen Nitroxiden erwartet.

Nach der Vorschrift von Berti^[43] (s. Abb. 11) können symmetrische Diarylnitroxide aus der Reaktion von 2 Äq. des entsprechenden Arylmagnesiumbromids mit Pentylnitrit erhalten werden, wobei praktisch ein Überschuß (3 Äq.) der Grignardverbindung verwendet wird.

Berti gibt Reaktionsdaten für die Arylgruppen Phenyl, *para*-Anisyl und Mesityl. In eigenen Versuchen wurde die Reaktion mit *para*-Anisyl, Mesityl, *para-tert*-Butyl-phenyl und *para*-Biphenyl durchgeföhrt, da mit diesen Substituenten stabile Diarylnitroxide zu erwarten sind.

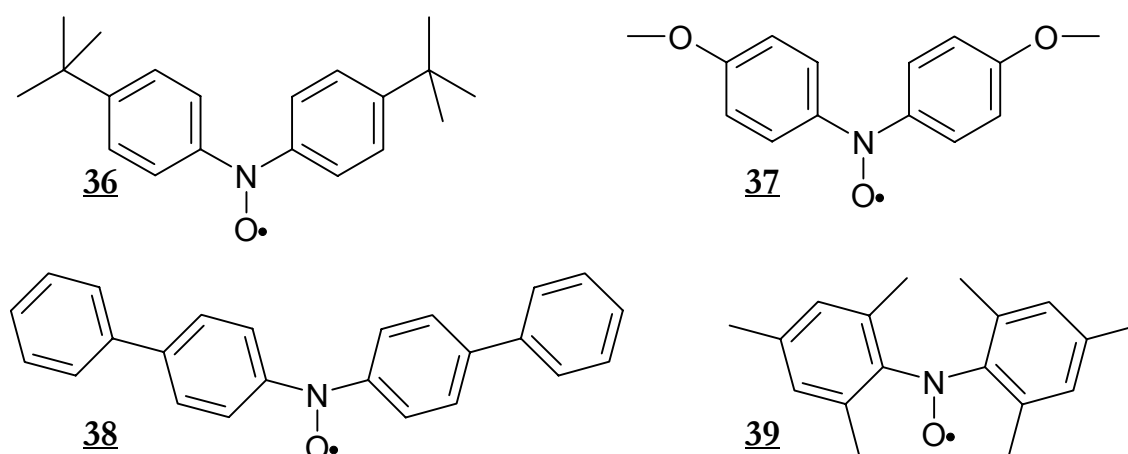


Abb. 28: Symmetrische Diarylnitroxide: 36 Bis-(4-*tert*-butyl-phenyl)-nitroxid, 37 Di-*para*-anisyl-nitroxid, 38 Bis-(biphenyl-4-yl)-nitroxid, 39 Bis-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-nitroxid (Dimesityl-nitroxid).

Während der Versuch zur Synthese von Di-*para*-anisylnitroxid 37 nicht das gewünschte Ergebnis lieferte, konnten die anderen drei Nitroxide in zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten werden. In Tab. 3 ist der Vergleich der eigenen Daten mit Literaturwerten angegeben.

Tab. 3: Daten zur Synthese von symmetrischen Diarylnitroxiden.

Verbindung	Ausbeute	Ausbeute (Berti ^[43])	Schmelzpkt.	Schmelzpkt. (Lit.)
<u>36</u>	48 %	-	131 °C	134-135 °C ^[105]
<u>37</u>	keine	55 %	-	151 °C ^[43]
<u>38</u>	38 %	-	211 °C	220 °C ^[104]
<u>39</u>	52 %	40 %	133 °C	142 °C ^[43]

Die Synthesen wurden ähnlich der von Berti gegebenen Arbeitsvorschrift durchgeführt. Ein Oxidationsschritt für das nach der Hydrolyse zunächst entstehende Hydroxylamin ist darin nicht vorgesehen, offenbar genügte die Aufarbeitung an der Luft, um zum Nitroxid zu oxidieren. Da die eigenen Ansätze aber fünf- bis achtfach größer waren, wodurch bei der Aufarbeitung andere Oberfläche-Volumen-Verhältnisse vorliegen, wurde das Rohprodukt einer Cu^{II} -katalysierten Oxidation in ammoniakalischem Methanol^[34] unterzogen. Zumindest bei den Produkten **36** und **39** ist eine Steigerung des Umsatzes durch die Oxidation sehr wahrscheinlich, da sich während der Reaktion in der Lösung Kristalle der Nitroxide bildeten. Die Verwendung von Isopentylnitrit anstatt von Pentylnitrit sollte keinen Einfluß auf die Reaktion gehabt haben; allerdings wäre bei größeren Ansätzen Ethylnitrit als Reagenz vorzuziehen, da der als Nebenprodukt entstehende Alkohol (Ethanol statt Isopentanol) leichter aus dem Rohprodukt entfernt werden könnte.

Die Nitroxide konnten anhand ihrer charakteristischen roten Farbe sehr einfach durch Säulenchromatographie isoliert werden. Anschließendes Umkristallisieren führte zu reinen Substanzen, was durch Dünnschichtchromatographie überprüft wurde. Das Nitroxid **38** wurde nur umkristallisiert, nachdem der größte Teil des Nebenprodukts wegen Unlöslichkeit abgetrennt werden konnte. Die Identifizierung wurde durch Elementaranalyse und Schmelzpunktbestimmung (vgl. Kap. 3.2 und Tab. 3) vervollständigt. ^1H -NMR-Spektren in Gegenwart von Pentafluorphenylhydrazin sind dagegen wegen der komplizierten Kopplungsmuster und Überlagerungen im Bereich der Aromatenverschiebung außer für **39** wenig aufschlußreich.

Der Grund dafür, daß **37** im Gegensatz zu Berti nicht erhalten wurde, liegt wahrscheinlich in der mangelnden Stabilität dieser Verbindung in Lösung (vgl. Kap. 2.3.1). Demnach hat es sich vermutlich bei dem zusätzlich durchgeführten Oxidationsschritt und der darauffolgenden Aufarbeitung bereits zersetzt. Da diese schnelle Zersetzung auch beim Einsatz in der Polymerisation zu erwarten ist, wurden weitere Versuche, **37** schneller oder unter schonenderen Bedingungen herzustellen, nicht unternommen.

Die Nitroxide **36**, **38** und **39** zeigen in kristalliner Form bei Lagerung im Kühlschrank über Monate keine Anzeichen von Zersetzung.

Als weitere interessante Grundstruktur für aromatische Nitroxide wurde das Carbazol angesehen. Während bei den oben genannten Nitroxiden aus sterischen Gründen eine Verdrillung der Arylsubstituenten zur $>\text{N}-\text{O}\cdot$ -Ebene eine bevorzugte Konformation darstellt, liegt bei Carbazol-*N*-oxylen das gesamte π -Elektronensystem annähernd planar vor, so daß ein höherer Grad an Delokalisierung gewährleistet ist. Ein direktes Analogon zu **36** stellt das 3,6-Di-*tert*-butyl-carbazol-*N*-oxyl **42** dar. Es wurde bisher nicht als Substanz hergestellt, aber durch Oxidation des 3,6-Di-*tert*-butyl-carbazols **41** mit Di-*tert*-butylperoxid als ESR-Probe nachgewiesen.^[106]

Die Ausgangssubstanz **41** ist durch Friedel-Crafts-Alkylierung von Carbazol **40** mit *tert*-Butylchlorid erhältlich. Allerdings entsteht immer ein Gemisch von einfach bis vier-

fach (1,3,6,8-) substituiertem Produkt und dem Edukt, welches durch Chromatographie und Umkristallisieren gereinigt werden muß.^[107-109] Aus mehreren Versuchen ergab sich als bestes Ansatzverhältnis 2,25 Äq. *tert*-Butylchlorid und 0,3 Äq. AlCl_3 als Katalysator. Nach aufwendiger Reinigung wurde **41** in 27 % Ausbeute erhalten:

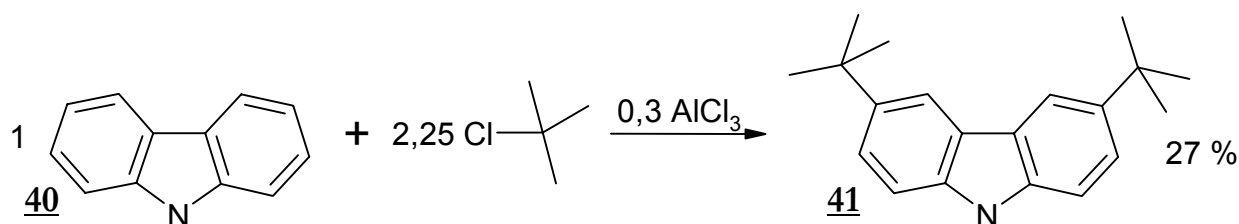


Abb. 29: Friedel-Crafts-Alkylierung von Carbazol **40** zum 3,6-Di-*tert*-butyl-carbazol **41**.

Die Umsetzung von **41** zum Nitroxid **42** im präparativen Maßstab gelang jedoch nicht. Für die Versuche wurden zwei Methoden verwendet, die für strukturell ähnliche Verbindungen gute Ergebnisse liefern:

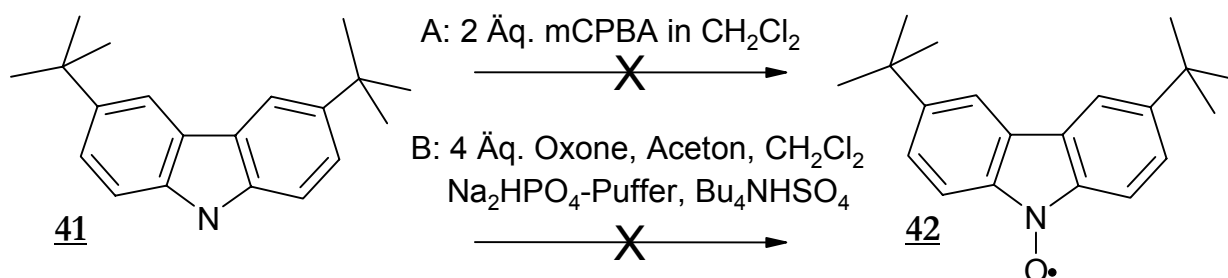


Abb. 30: Versuche zur Oxidation des Carbazol-Derivates **41** zum 3,6-Di-*tert*-butyl-carbazol-N-oxyl **42**. Das Nitroxid wurde nicht erhalten.

Die Oxidation (A) mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (mCPBA) ist eine der häufigsten Methoden zur Herstellung von Nitroxiden aus sekundären aromatischen und aliphatischen Aminen.^[23,25,28] Die neuere Methode (B) nach Brik^[110] arbeitet zweiphasig (Wasser/Dichlormethan) mit einem Hydrogenphosphatpuffer unter Phasentransferkatalyse. Als Oxidationsmittel wirkt das *in situ* aus Kaliumperoxomonosulfat-Tripelsalz („Oxone“: $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) und Aceton gebildete Dimethyldioxiran. Auch mit dieser Methode wurde laut Literatur eine Reihe aliphatischer, aromatischer und heterocyclischer Nitroxide in guter Ausbeute synthetisiert.

In beiden Fällen führte die Oxidation von **41** zu einem komplexen Gemisch, das chromatographisch in eine größere Zahl kleiner Fraktionen getrennt wurde, von denen keine als gewünschtes Produkt **42** identifiziert werden konnte; es handelte sich hauptsächlich um Dimerisierungs- und Zersetzungsprodukte. Die Reaktion zum Nitroxid findet demnach statt, dieses ist aber – vermutlich aufgrund der durchgehenden Delokalisierung des Elektrons – zu reaktiv, um als Substanz isoliert werden zu können. Daher wurden weitere Syntheseveruche nicht unternommen.

4.2. Erprobung aromatischer Nitroxide in der Polymerisation

Neben den oben erwähnten Verbindungen sind viele weitere Strukturen aromatischer Nitroxide in Bezug auf ihre Synthese und Eigenschaften von Interesse. So kann einerseits die Substitution am Phenylring umfangreich variiert werden, andererseits ist die Einbeziehung anderer Heterocyclen wie etwa Indol oder 9,10-Dihydroacridin denkbar. Da hier nur die Anwendung in der kontrollierten radikalischen Polymerisation untersucht werden soll, wurden diese Möglichkeiten nicht weiterverfolgt, nachdem die Versuche mit den Nitroxiden **36**, **38** und **39** keine zufriedenstellenden Ergebnisse brachten. Im folgenden werden diese Resultate vorgestellt und es wird erläutert, welche Nebenreaktionen als Ursache für die mangelnde Kontrolle mit aromatischen Nitroxiden auszumachen sind.

Die Nitroxide wurden hauptsächlich in der Styrolpolymerisation eingesetzt, da bei diesem Monomer positive Ergebnisse am wahrscheinlichsten und am einfachsten zu erreichen sind. Alle bisher in der Literatur für die NMRP beschriebenen Nitroxide brachten die besten Ergebnisse mit Styrol.^[5] Außerdem kann ein eventuell nicht optimal gewähltes Nitroxid-Initiator-Verhältnis durch die ausgeprägte thermische Selbstinitiiierung des Styrols ausgeglichen werden.^[76,111,112] Die Polymerisationsversuche wurden in Masse bei Temperaturen zwischen 90 und 125 °C durchgeführt. Als Initiator wurde überwiegend AIBN statt BPO verwendet, um Probleme durch den induzierten Zerfall des BPO zu umgehen, der sich möglicherweise mit den aromatischen Nitroxiden anders auswirkt als mit TEMPO.^[113] Eine Übersicht der Versuche gibt Tab. 4:

Tab. 4: Polymerisationsversuche mit aromatischen Nitroxiden und Vergleichsversuche mit TEMPO.

Nr.	Monomer	>NO•	c _{Nitroxid}	Initiator	c _{Initiator}	Temperatur
Bo66	Styrol	39	13 mM	AIBN	6,5mM	125 °C
Bo61	Styrol	39	13 mM	AIBN	7,6 mM	125 °C
Bo79	Styrol	39	13 mM	AIBN	6,5mM	100 °C
Bo77	Styrol	39	13 mM	AIBN	6,5mM	90 °C
Bo80	MMA	39	13 mM	AIBN	6,8mM	90 °C
Bo65	Styrol	36	13 mM	AIBN	6,5mM	125 °C
Bo56	Styrol	38	26 mM	BPO	20 mM	125 °C
Bo64	Styrol	TEMPO	13 mM	AIBN	6,5 mM	125 °C
Bo67	Styrol	TEMPO	13 mM	AIBN	6,5 mM	125 °C

Alle Versuche bei 125 °C zeigen in etwa die gleiche Polymerisationsgeschwindigkeit, und zwar die der thermischen Styrolpolymerisation bei gleicher Temperatur (s. Abb. 31). Der Hauptunterschied besteht bezüglich der Induktionsperioden. Diese sind sowohl vom eingesetzten Nitroxid, als auch vom Nitroxid-Initiator-Verhältnis abhängig. Bei einem Nitroxid:AIBN-Verhältnis von 2:1 wird besonders bei den TEMPO-Versuchen (Bo64/67) eine sehr lange Induktionsperiode von bis zu 3 h beobachtet,

während unter gleichen Bedingungen mit **36** (Bo65) extrapoliert auf Reaktionszeit $t = 0$ bereits ca. 15 % Umsatz vorliegt, d. h. hier beginnt die Reaktion schon in der Aufheizphase. Der Versuch Bo66 mit dem Nitroxid **39** weist nach 70 min einen Umsatz von 5 % auf, mit der zu erwartenden Geschwindigkeit setzt die Polymerisation jedoch erst nach etwa 2 h ein. Bei tieferen Temperaturen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechend kleiner. Der Versuch mit Methylmethacrylat (MMA) erreicht sogleich nach Beginn einen Grenzümsatz von 15 %, die Polymerisation bricht nach Verbrauch des Initiators mangels thermischer Initiierung ab.

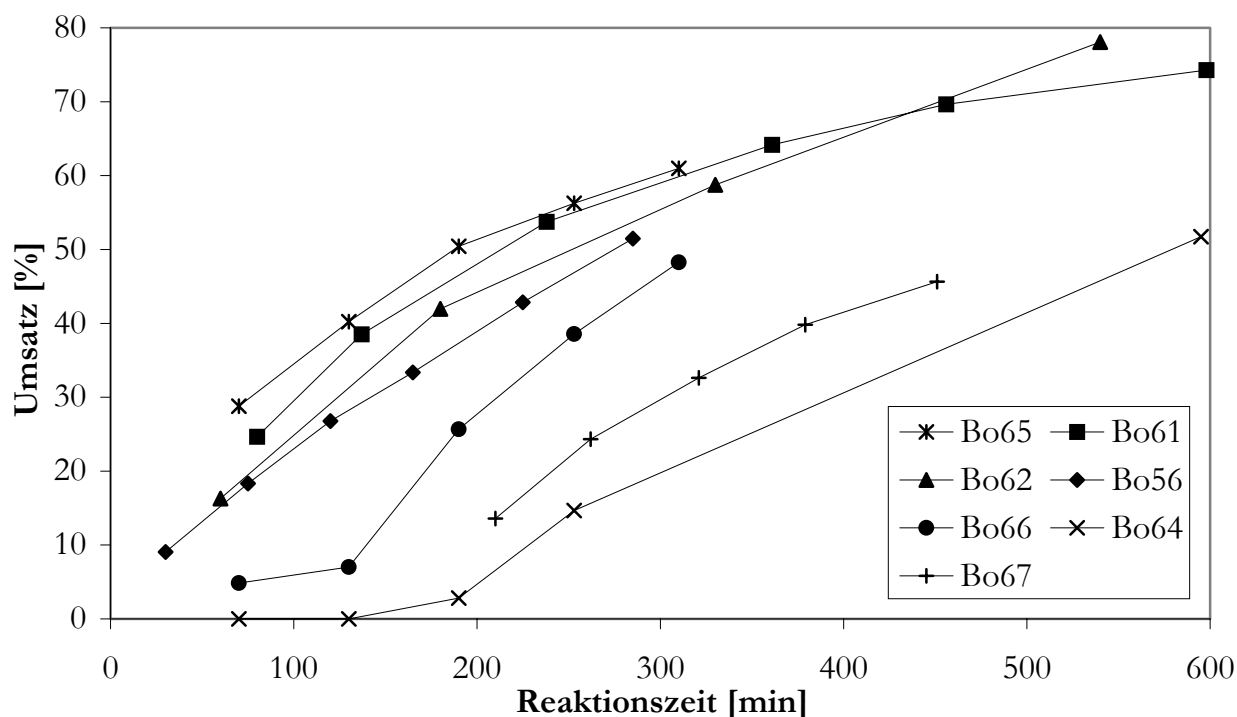


Abb. 31: Umsatz-Zeit-Kurven für Styrolpolymerisationen bei 125 °C mit einem Nitroxid-Initiator-System (vgl. Tab. 4). Bo62: Thermische Styrolpolymerisation.

Die unterschiedlichen Induktionsperioden der Nitroxide bei gleichen Konzentrationsverhältnissen geben einen Hinweis darauf, daß die Terminierungsreaktion nicht in gleicher Weise abläuft oder daß Nebenreaktionen auftreten. Eine genauere Beurteilung der Polymerisationen ergibt sich aus der Betrachtung der erhaltenen Molmassen (s. Abb. 32) und Polydispersitäten.

Bei den aromatischen Nitroxiden sind die Molmassen in allen Fällen bedeutend größer als die aus Umsatz und Nitroxideinwaage errechneten theoretischen Molmassen für die kontrollierte Polymerisation (vgl. Kap. 2.2.1). Die Polydispersitäten liegen zwischen 1,9 und 3,2. Vergleichsversuche mit TEMPO (Bo64/Bo67) ergeben dagegen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Molmassen (Abb. 32) und PD zwischen 1,13 und 1,25. Bei thermischer Polymerisation werden Molmassen bis 250000 g/mol mit PD um 1,8 erhalten (alle Versuchsdaten siehe Anhang A).

Die zu hohen Molmassen und Polydispersitäten bei den Versuchen mit aromatischen Nitroxiden zeigen, daß es sich nicht um kontrollierte radikalische Polymerisationen

handelt. Bei Betrachtung der Molmassenentwicklung mit dem Umsatz (Abb. 32) fällt allerdings auf, daß mit Ausnahme einiger Meßpunkte annähernd Ursprungsgeraden erhalten werden. Ein derartiges Verhalten kann ein Kriterium für eine lebende Polymerisation sein. In diesem Fall handelt es sich aber um einen Effekt, der Wachstum lebender Ketten nur vortäuscht. Besonders deutlich wird dies durch die Auftragung der umsatzskalierten Molmassenverteilungen (Abb. 33). Da alle Versuche aus Tab. 4 ein ähnliches Bild zeigen, ist hier als Beispiel nur der Versuch Bo66 gewählt. Zum Vergleich sind dem die Kurven von Bo64 gegenübergestellt, eine TEMPO-kontrollierte Polymerisation unter gleichen Bedingungen.

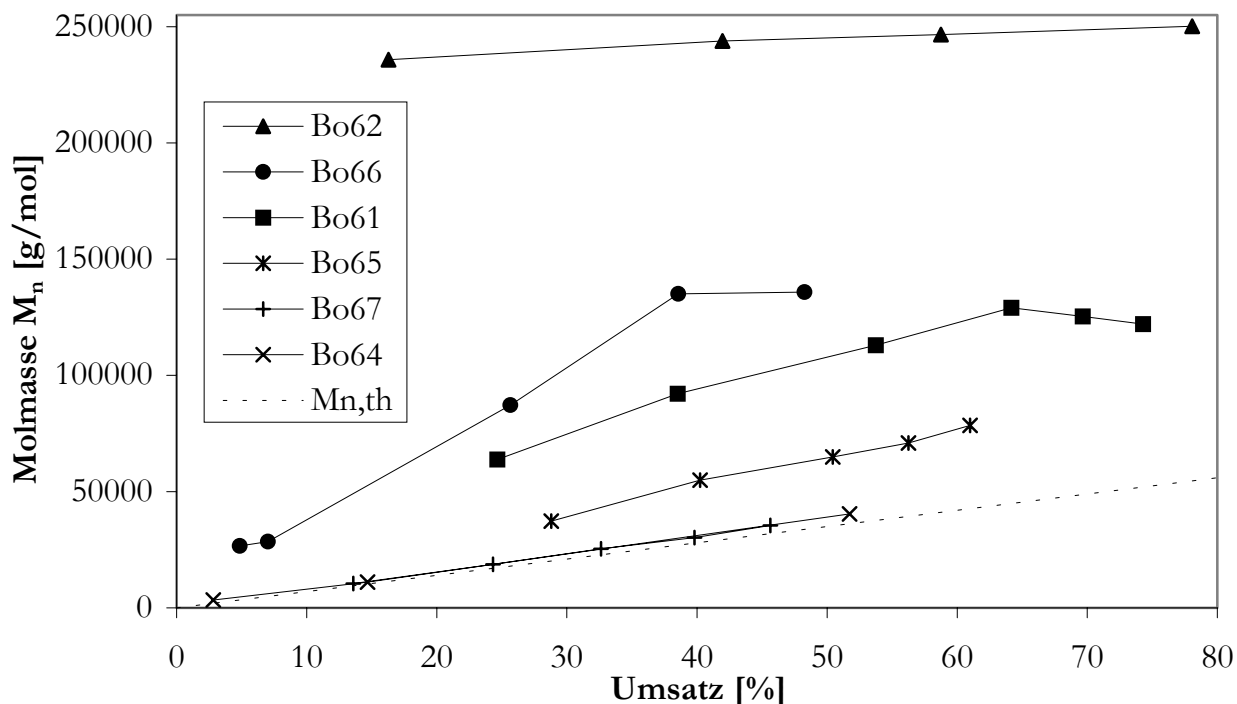


Abb. 32: Molmassenentwicklung der Styrolpolymerisation bei 125 °C. Bo62: Thermische Styrolpolymerisation, sonst 13 mM Nitroxid (vgl. Tab. 4). Die gestrichelte Linie gibt die Molmasse für eine Kettenkonzentration von 13 mM an.

Die Kurven in Abb. 33 entstehen, indem die auf eine Einheitsfläche normierten Molmassenverteilungskurven aus der GPC mit dem Umsatz der jeweiligen Probe multipliziert werden. Dies ist nur zulässig, wenn es sich bei der Probe wie hier um ein Homopolymer handelt, weil dann das Integral der Kurve proportional dem Masseanteil des Polymers ist. Auf diese Weise kann daher innerhalb einer Probenreihe die Menge jeder einzelnen Molmassenspezies direkt verglichen werden.

In Bo64 werden zunächst sehr kurze Ketten gebildet. Sie liegen bereits bei einem Umsatz von 14,7 % zum größeren Teil nicht mehr vor. Bei 51,7 % sind fast alle zu Anfang vorhandenen Polymere verschwunden, im Vergleich zur mittleren Probe wieder die Mehrzahl. Dies zeigt sehr deutlich, daß es sich um lebende Ketten handelt; sie haben die Fähigkeit, im Verlauf der Reaktion weiterzuwachsen. Ganz anders ist das Bild bei Bo66: Die zuerst entstehenden Ketten sind größer als bei Bo64, innerhalb des Ver-

suchs aber auch relativ klein. Danach kommen Ketten immer höherer Molmasse hinzu, doch ohne daß die Menge der kleinen merklich abnimmt. Offensichtlich können die anfangs entstandenen Ketten nicht weiterwachsen, die Polymerisation ist nicht lebend.

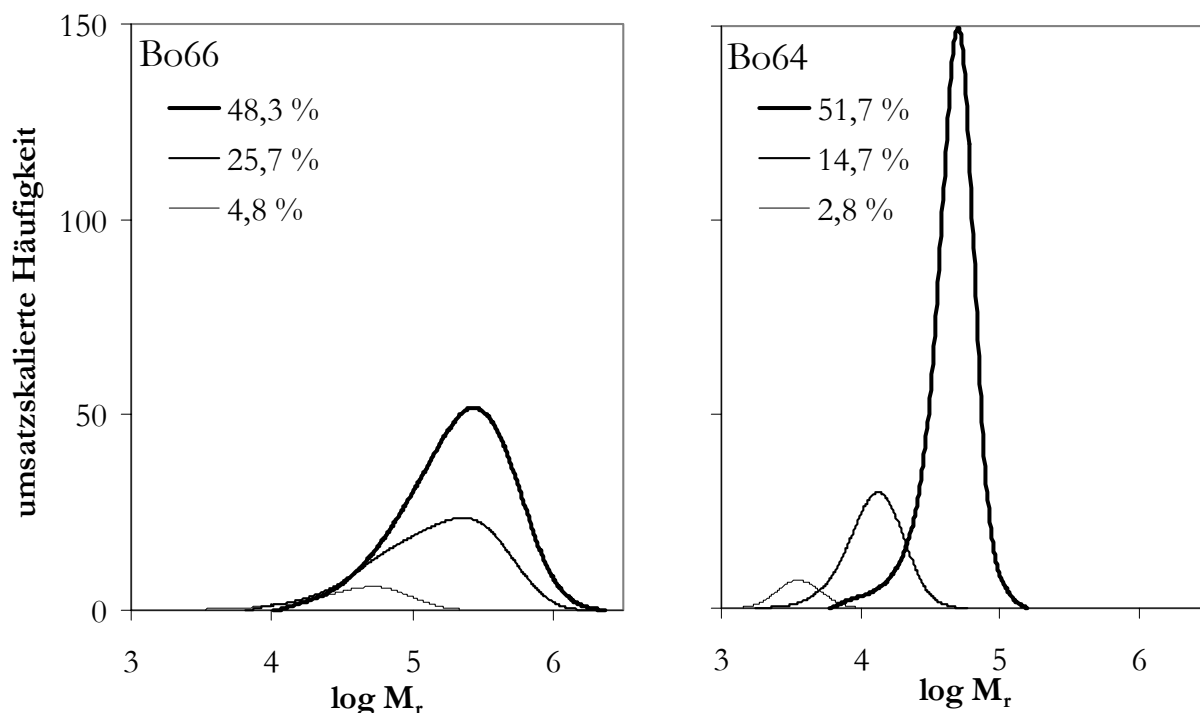


Abb. 33: Entwicklung der Molmassenverteilung mit dem Umsatz. Styrolpolymerisation mit 13 mM Nitroxid und 6,5 mM AIBN bei 125 °C. Bo66: **39**, Bo64: TEMPO.

Die Beobachtung der mit dem Umsatz steigenden Molmassen ist bei den aromatischen Nitroxiden also darauf zurückzuführen, daß während des Initiatorzerfalls unter dem Einfluß des Nitroxids kürzere Ketten entstehen, eine Kontrolle der Polymerisation aber nicht stattfindet und diese somit immer mehr in der Art einer thermischen Autopolymerisation mit sehr hohen Molmassen verläuft. Es werden somit nur die mittleren Molmassen einer sich in den Anteilen verändernden Mischung gemessen.

Gleichwohl sprechen die Versuchsdaten dafür, daß die Nitroxide die Reaktion stark beeinflussen, denn ohne ihre Anwesenheit würde die Mischung aus Monomer und Initiator bereits beim Aufheizen schlagartig zu annähernd vollständigem Umsatz reagieren.

Es ist demnach davon auszugehen, daß die aromatischen Nitroxide mit den Kohlenstoffradikalen reagieren, aber ein reversibler Terminierungsmechanismus, wie er für die SFRP benötigt wird, nicht über mehrere Anlagerungsschritte aufrechterhalten werden kann. Statt dessen kommt es zu folgenden Nebenreaktionen:

1. Radikalanlagerung am Phenylring: Das C-Radikal reagiert nicht an der Nitroxidfunktion, sondern mit dem delokalisierten Elektron in *ortho*- oder *para*-Position. Diese Reaktion ist zwar sterisch stark behindert, kann aber bei den hohen Reaktionstemperaturen nicht ausgeschlossen werden. Statt einer Rückreaktion in C-Radikal und Nitroxid wird das entstehende doppelt ungesättigte Imin-N-Oxid eher Umlagerungen

und weitere Nebenreaktionen eingehen.

2. Disproportionierung mit dem Polymerradikal: Das Nitroxid reagiert unter β -H-Abstraktion am Polymerradikal zum Hydroxylamin (vgl. Abb. 22). Das Hydroxylamin des eingesetzten aromatischen Nitroxids wurde auch bei einigen Versuchen zur Alkoxyaminsynthese unter anderem erhalten (s. u.).
3. Das Hauptproblem liegt wahrscheinlich in einer Nebenreaktion des Alkoxyamins. Bei diesem kann außer der O–C-Bindung auch die N–O-Bindung homolytisch spalten, und zwar geschieht dies bei aromatischen Nitroxiden offenbar schon bei niedrigeren Temperaturen als etwa bei TEMPO (vgl. Kap. 2.3.4). Es entsteht ein Aminyl- und ein Sauerstoffradikal:

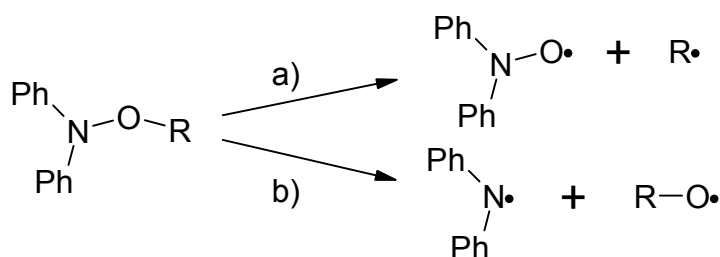


Abb. 34: Dissoziationsprodukte der Alkoxyamine aromatischer Nitroxide: a) O–C-Zerfall zum Nitroxid und C-Radikal, b) N–O-Zerfall zum Aminylradikal und O-Radikal.

Ein derartiger Zerfall wurde bei der Untersuchung von Diarylaminen als Oxidationsinhibitoren beobachtet, bei der das Alkoxyamin und das Nitroxid als Zwischenstufen auftreten.^[114] Auch für strukturell ähnliche unimolekulare Initiatoren, die vom Phthalimid und vom Cyclohexanonoxim abgeleitet sind, wurde diese konkurrierende Spaltung als Grund für negative Ergebnisse bei der Kontrolle von Styrolpolymerisationen ausgemacht.^[115] Die Reaktion tritt bei aromatischen Nitroxiden sehr viel leichter auf als bei aliphatischen, weil die entstehenden Diarylaminylnradikale relativ stabile Verbindungen sind, was ebenfalls auf die Möglichkeit zur Delokalisation des freien Elektrons im aromatischen System zurückzuführen ist.^[24,116] Die Produkte der N–O-Spaltung können weitere Polymerradikale irreversibel abfangen, wodurch der kontrollierende Mechanismus der reversiblen Terminierung außer Kraft gesetzt wird.

Die Schwächung der N–O-Bindung wegen der Stabilität des aromatischen Aminyls stellt ein grundsätzliches Problem beim Gebrauch aromatischer Nitroxide in der NMRP dar. Deshalb wurde auf die Synthese anderer Vertreter dieser Verbindungsklasse verzichtet. Für weitere Polymerisationsversuche wurde die Umsetzung der vorhandenen Substanzen in Alkoxyamine als unimolekulare Initiatoren angestrebt, weil dann kein zusätzlicher Initiator notwendig ist und definiertere Startbedingungen erreicht werden. Die Anwendung einer Reihe bekannter Methoden, wie sie in Kap. 2.3.2 und Kap. 4.3 für aliphatische Nitroxide beschrieben sind, führte in keinem Fall zum gewünschten Produkt. Eine kurze Übersicht der durchgeführten Versuche wird im folgenden gegeben:

1. Reaktion von **39** in Ethylbenzol mit Di-*tert*-butylperoxid (Bo54, vgl. Abb. 17, Kap. 4.3.1).
2. Reaktion von **38** in Benzol mit AIBN (Bo57, vgl. Abb. 16, Kap. 4.3.1).
3. Reaktion von **36** in Ethylbenzol mit Di-*tert*-butylperoxalat (Bo68, vgl. Abb. 17).
4. Reaktion von **39** in Ethylbenzol mit Di-*tert*-butylperoxalat (Bo69, vgl. Abb. 17).
5. Reaktion von **39** mit Styrol unter Mangan-Salen-Chlorid-Katalyse (Bo206, vgl. Abb. 21, Kap. 4.3.2, Kap. 4.3.3).

Resultat dieser Reaktionen war stets ein komplexes Produktgemisch. Insoweit sich größere Fraktionen chromatographisch isolieren und charakterisieren ließen, wurden sie als das Amin oder das Hydroxylamin des eingesetzten Nitroxids identifiziert. Dies spricht dafür, daß die oben genannten Nebenreaktionen auch bei der Alkoxyaminsynthese auftreten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß aromatische Nitroxide nicht für die NMRF geeignet sind. Dies wurde durch Polymerisationsexperimente gezeigt und durch Versuche zur Alkoxyaminsynthese bekräftigt. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet erscheinen daher nicht sinnvoll.

4.3. Synthese von Alkoxyaminen

4.3.1. Anwendung und Bewertung verschiedener Synthesewege

In diesem Kapitel wird die Synthese von Alkoxyaminen ausgehend von den aliphatischen Nitroxiden TEMPO **1** und TIPNO **3** untersucht. Ziel ist es, die bekannten Methoden (s. Kap. 2.3.2) dahingehend zu bewerten, ob sie zur Herstellung funktionalisierter und bifunktionaler Alkoxyamine einsetzbar sind. Kriterien zum Vergleich der Methoden sind Ausbeute, präparativer Aufwand sowie Kosten und Toxizität der eingesetzten Chemikalien. Möglichkeiten zur Verbesserung der Methoden sind ebenfalls zu erwägen und gegebenenfalls zu untersuchen.

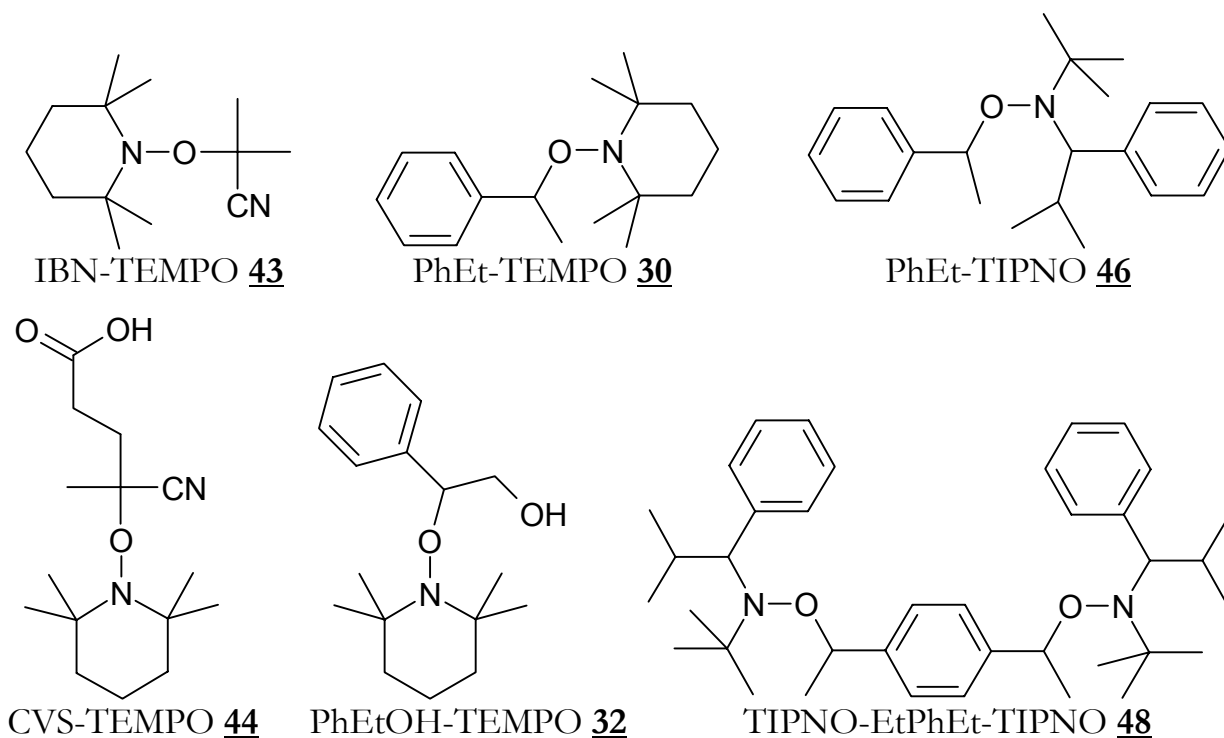


Abb. 35: Übersicht der in Kap. 4.3.1 hergestellten Alkoxyamine.

Zunächst werden die Synthesewege, die mit Radikalinitiatoren wie AIBN oder BPO arbeiten, diskutiert. Sie zeichnen sich im allgemeinen dadurch aus, daß – abgesehen vom Nitroxid – nur preisgünstige Standardchemikalien benötigt werden. Die einfachste Methode ist das direkte Abfangen eines C-Radikals, das durch den Zerfall eines Azo-initiators generiert wird (s. Abb. 16). Die mit Azobisisobutyronitril (AIBN) und 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) (ACVS) durchgeführten Synthesen zeigt Tab. 5:

Tab. 5: Alkoxyamine durch Zerfall von Azo-initiatoren in Gegenwart von Nitroxiden.

Nitroxid	Initiator	Molverhältnis	Lösungsmittel	Temperatur	Reaktionszeit	Ausbeute
TEMPO	AIBN	2 : 1	Benzol	60 °C	70 h	29 % 43
TEMPO	AIBN	1 : 1	Benzol	60 °C	70 h	48 % 43
TEMPO	ACVS	1 : 1	Dioxan	85 °C	1,5 h	55 % 44
TIPNO	AIBN	1 : 5	Toluol	50 °C	17 h	instabil

Die Verbindungen IBN-TEMPO **43** und CVS-TEMPO **44** konnten in guter Ausbeute hergestellt werden. AIBN wird hier zunächst nur als Modellsubstanz verwendet, da das Isobutyronitril-Radikal außer der reaktionsträgen Nitrilgruppe keine Funktionalisierung besitzt und somit nicht zu den reaktionsfähigen funktionalisierten Starterfragmenten gerechnet werden kann. Die Carbonsäuregruppen des ACVS hingegen können vor oder nach der Reaktion verestert werden, wodurch Zugang zu einer Vielzahl weiterer Funktionalitäten besteht.

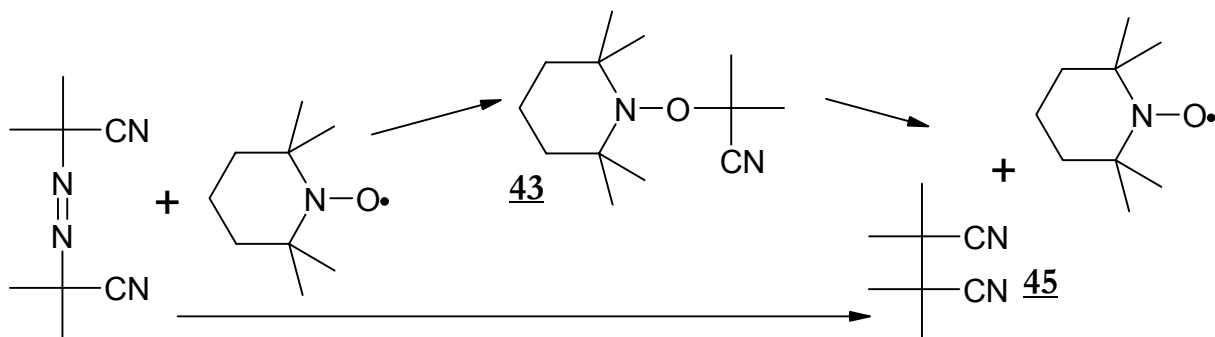
Aus den Daten in Tab. 5 geht weiterhin hervor, daß der Azoinitiator im Überschuß eingesetzt werden muß, um die Ausbeute zu optimieren. Während beim Verhältnis TEMPO : AIBN = 2 : 1, was einer formal äquimolaren Menge beider Radikale entspricht, nur 29 % Ausbeute erreicht wird, kann diese mit der doppelten Menge AIBN auf 48 % gesteigert werden. Hawker *et al.*^[57] setzten die von ihnen verwendeten Azoverbindungen im stöchiometrischen Verhältnis mit TEMPO ein und erhielten dementsprechend nur Ausbeuten von 23 bzw. 35 %.

Auch TIPNO ist in der Lage, die vom AIBN gebildeten Radikale abzufangen. Allerdings ist das dabei entstehende Alkoxyamin zu instabil, um unter normalen Laborbedingungen sauber präpariert werden zu können. Nach dem Inkrementschema von Fischer^[69] (s. Tab. 2) ist die Verbindung instabiler als das Addukt von TEMPO und dem Cumylradikal, welches bereits als sehr thermolabil und deshalb schwierig herzustellen beschrieben wird.^[63] Dieser Sachverhalt wurde hier bestätigt. Zwar konnten im ¹H-NMR Signale des Produkts erkannt werden, aber eine weitere Reinigung brachte keine Verbesserung. Eine zusätzliche Schwierigkeit bei TIPNO-Verbindungen liegt darin, daß sie im Gegensatz zu TEMPO-Verbindungen aufgrund ihrer unsymmetrischen Struktur schlecht kristallisieren und als Öle erhalten werden. Dies trifft auf alle in dieser Arbeit synthetisierten TIPNO-Alkoxyamine zu.

Der große AIBN-Überschuß beim Versuch mit TIPNO (5 : 1) wurde eingesetzt, um die thermische Belastung des Produkts in der Reaktionslösung möglichst gering zu halten. Allgemein ist festzustellen, daß ein solcher Überschuß an Azoinitiator keine zusätzlichen Trennprobleme bereitet, weil sowohl der Initiator als auch das aus der Rekombination zweier Radikale unter N₂-Ausstoß entstehende Nebenprodukt leicht aus unpolaren Lösungsmitteln kristallisieren. Sie können somit vor der säulenchromatographischen Reinigung bereits zum größten Teil entfernt werden.

Weitere wichtige Parameter der Reaktion sind Zeit und Temperatur. Für AIBN und TEMPO zeigt Abb. 36, daß das gewünschte Produkt IBN-TEMPO bei zu langer Reaktionszeit wieder zerfällt. Entsprechend diesem Schema ist zu erwarten, daß die TEMPO-Konzentration mit der Zeit ein Minimum durchläuft, welches der maximalen Ausbeute an Produkt entspricht. Photometrische Messungen der TEMPO-Konzentration während der Reaktion bestätigen diesen Verlauf. In Abb. 37 ist die TEMPO-Konzentration relativ zur Anfangskonzentration für zwei Temperaturen gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Die Photometrie von TEMPO bietet sich wegen seiner charakteristischen Absorption im sichtbaren Bereich (orangerote Lösung, $\lambda_{\text{max}} = 465,5 \text{ nm}$) an. Die

gewählten Konzentrationen sind hier aus methodischen Gründen deutlich geringer als bei den präparativen Versuchen, aber das sollte keinen Einfluß auf die Übertragbarkeit der Ergebnisse haben, da sich die kinetischen Verhältnisse nicht ändern. Auch die Auswahl des Lösungsmittels spielt, weil es sich um Radikalreaktionen handelt, nur eine untergeordnete Rolle.



*Abb. 36: Schema der Reaktion von AIBN und TEMPO. Es entsteht IBN-TEMPO **43**. Durch Rekombination der C-Radikale bildet sich 2,2,3,3-Tetramethylsuccinonitril **45** und freies TEMPO.*

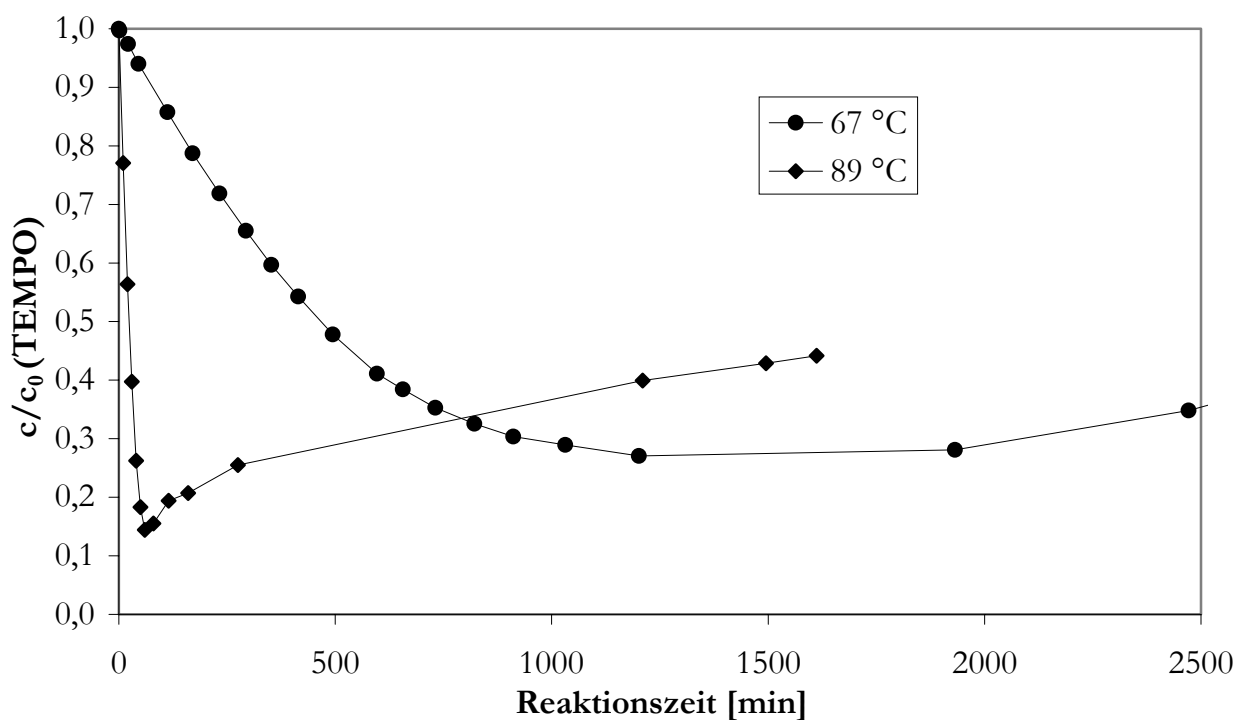


Abb. 37: Entwicklung der TEMPO-Konzentration bei der Reaktion mit AIBN in Dioxan (äquimolarer Ansatz, $c_0(67\text{ °C}) = 0,1\text{ M}$, $c_0(89\text{ °C}) = 0,05\text{ M}$, Photometrie bei 465,5 nm.

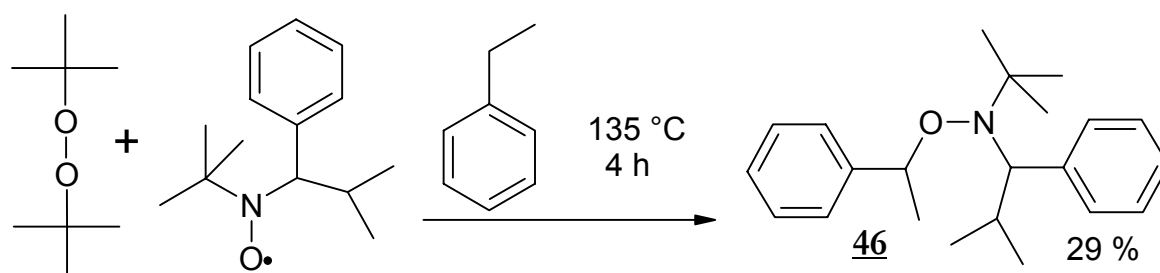
In beiden Versuchen ist eine anfänglich lineare Abnahme der TEMPO-Konzentration festzustellen, die aus der Zerfallskinetik erster Ordnung des AIBN resultiert. Aufgrund der mit Verringerung der TEMPO-Konzentration verstärkt aufkommenden Radikalkombination zu **45** flacht die Kurve ab und durchläuft ein Minimum. Die TEMPO-Konzentration steigt allerdings danach nur langsam an, da in diesem Bereich der Persistentradikaleffekt (s. Kap. 2.3.3) wirkt.

Ergebnis der Messungen ist, daß die optimale Ausbeute bei 67 °C nach 20 h, bei

89 °C schon nach 1 h erreicht wird. Dies entspricht in beiden Fällen etwa 90 % AIBN-Zerfall.^[6] Der maximale Umsatz ist offenbar bei 89 °C höher, hier liegen im Minimum noch 14 % des Anfangswertes von TEMPO vor, bei 67 °C sind es 27 %. Der Umkehrschluß von der geringen TEMPO-Konzentration auf eine hohe Ausbeute an **43** ist durchaus gestattet, weil TEMPO unter diesen Bedingungen weder zerfällt noch weitere Reaktionen eingeht. Es zeigt sich also, daß eine kurze Reaktionszeit bei hoher Temperatur bessere Ausbeuten liefert. Ansatzweise ist dies auch bei der Reaktion von ACVS mit TEMPO zu beobachten (s. Tab. 5), in diesem Fall kann aber die Säurefunktion zu Nebenreaktionen mit TEMPO führen, so daß die Ausbeute nicht ganz so hoch ist, wie nach den Messungen erwartet werden könnte.

Weitere Alkoxyamine wurden mit Hilfe solcher Initiatoren synthetisiert, die O-Radikale generieren. Da diese nicht direkt mit dem Nitroxid kombinieren, wird ein Substrat benötigt, welches mit dem O-Radikal zu einem C-Radikal reagiert. Das kann entweder eine Doppelbindung sein, die das O-Radikal addiert, oder eine Verbindung mit leicht abstrahierbarem Wasserstoffatom. Um Polymerisationen als Vergleichsversuche durchführen zu können, wurden hier Strukturen mit dem Phenylethyl-Radikal hergestellt, also auf Grundlage von Styrol bzw. Ethylbenzol.

Die Synthese von PhEt-TIPNO **46** gelang mit der sehr einfachen Methode mit Di-*tert*-butylperoxid in siedendem Ethylbenzol:



*Abb. 38: Synthese von PhEt-TIPNO **46** mit Di-*tert*-butylperoxid (DtBO) in Ethylbenzol.*

Die Ausbeute der Reaktion ist zwar nicht besonders hoch, es ist aber bemerkenswert, daß unter diesen für TIPNO drastischen Bedingungen überhaupt das Produkt **46** erhalten wird; bisher wurden nur wesentlich stabilere Nitroxide dabei eingesetzt (s. Kap. 2.3.2).

Generell sind jedoch die Methoden, bei denen das Starterfragment des Alkoxyamins aus dem Lösungsmittel der Reaktion gewonnen wird, wenig effizient zur Synthese funktionalisierter Alkoxyamine, weil dann ein funktionalisiertes Substrat in relativ großer Menge gebraucht wird und auch nach der Reaktion schwierig abzutrennen ist. Der Versuch, ein Amino-Alkoxyamin nach der obigen Methode aus 4-Ethyl-anilin, TEMPO und DtBO herzustellen, mißlang. Bei diesem Substrat ist sicher auch die aromatische Aminogruppe wegen Nebenreaktionen mit den Radikalen verantwortlich.

Ein anderer Fall liegt bei der Herstellung eines BPO-Styrol-TEMPO-Adduktes **22** und anschließender Verseifung zum OH-funktionalisierten Alkoxyamin **32** vor, hier

stammt die Funktionalität aus dem Initiator (vgl. Abb. 15 und Abb. 25). Nach der Vorschrift von Hawker *et al.*^[57] wird das Produkt in zwei Stufen mit einer bezogen auf TEMPO sehr schwachen Ausbeute erhalten (s. Tab. 6). In einem eigenen Versuch wurde durch eine Änderung des Ansatzverhältnisses die Ausbeute deutlich um 40 % gesteigert. Außerdem konnte darauf verzichtet werden, das Zwischenprodukt zu isolieren, so daß nur eine säulenchromatographische Reinigung benötigt wurde. Janda *et al.*^[117] führten die Synthese mit einem großen Überschuß an BPO durch, erzielten jedoch nur noch eine Steigerung der Ausbeute um 20 %. Ihre Vorschrift hat den Nachteil, daß dieser großen Menge BPO bereits einige Brisanz innewohnt, vor allem in Gegenwart des auch als Promotors (s. Kap. 2.1.1) wirkenden Nitroxids. Außerdem müssen die hauptsächlich anfallenden Nebenprodukte eigens abgetrennt werden.

*Tab. 6: Synthese von PhEtOH-TEMPO **32**, Vergleich mit Literaturdaten.*

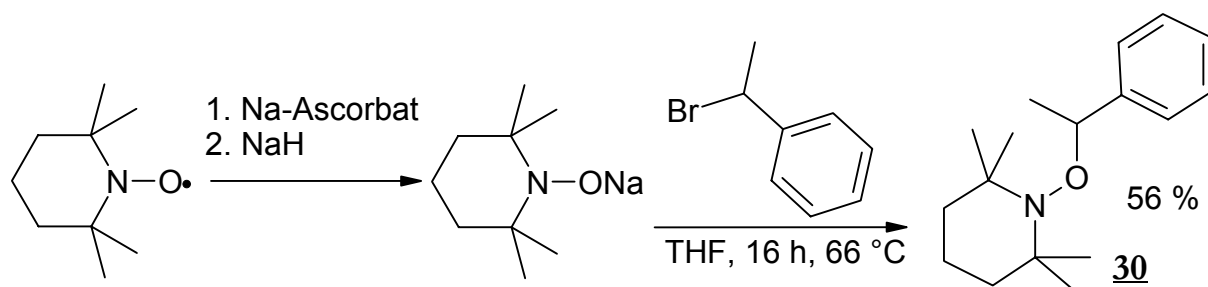
<u>Nachweis</u>	<u>Verhältnis BPO : TEMPO</u>	<u>Ausbeute bez. auf TEMPO</u>
Hawker <i>et al.</i> ^[57]	1 : 2,2	16,5 %
Bo140 (s. Kap. 3.2)	1 : 1,5	28 %
Janda <i>et al.</i> ^[117]	3 : 1	34 %

Das synthetische Potential von **32** wurde bereits von Hawker^[90] durch Verestern und Verethern der Alkoholfunktion bewiesen. Die mäßige Ausbeute bezogen auf das Nitroxid als eindeutig teuerste Komponente ist allerdings ein Nachteil dieser Methode.

Die Synthese von biradikalischen Initiatoren, bei denen also das Starterfragment formal ein Biradikal bildet, das mit zwei Nitroxiden terminiert ist, kann mit den bisher diskutierten Methoden nur aufwendig erreicht werden. Bei den Azoinitiatoren wären cyclische Azoverbindungen notwendig, welche aber nicht im Handel erhältlich sind und unter besonderen Sicherheitsmaßnahmen hergestellt werden müssen. Des weiteren ist es möglich, ein OH-funktionalisiertes Alkoxyamin wie **32** mit einer Dicarbonsäure zu verestern oder mit einem Diol zu verethern. Da zur Umsetzung beider Gruppen eines Moleküls ein Überschuß des Alkohols notwendig ist, würde sich bei der Verwendung von **32** die Gesamtausbeute des eingesetzten Nitroxids weiter verschlechtern. Besonders schwierig ist die doppelte Umsetzung an einem Molekül auf die Methoden zu übertragen, bei denen das Starterfragment normalerweise aus dem Lösungsmittel herührt. Nach Priddy *et al.*^[118] kann aus 1,4-Diethyl-benzol und TEMPO mit einem Überschuß Di-*tert*-butylperoxid, das faktisch als Lösungsmittel dient, bei 110 °C das zweifache TEMPO-Addukt (analog zu **48**) hergestellt werden; es werden jedoch weder Ausbeute noch Daten zur Identifizierung des Produkts angegeben. Alle diese Methoden werden wegen ihrer inhärenten Probleme hier nicht weiterverfolgt.

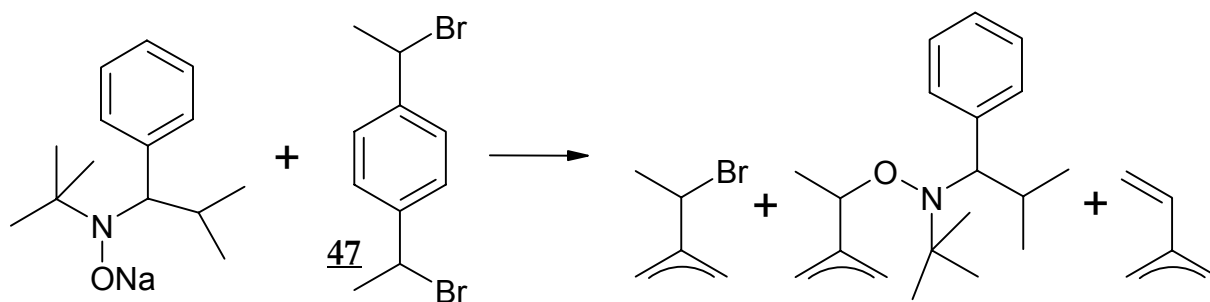
Die Alkylierung eines Hydroxylamins wurde von Catala *et al.*^[55,56] zur Synthese des einfachen und des bifunktionellen Alkoxyamins auf Basis von Di-*tert*-butylnitroxid verwendet (s. Abb. 14), wobei zwar Ausbeuten und Charakterisierung, aber nicht die

Ansatzverhältnisse angegeben wurden. Ein eigener Versuch mit TEMPO und 1,14 Äquivalenten α -Bromethylbenzol führte zum PhEt-TEMPO **30** in 56 % Ausbeute:



*Abb. 39: Synthese von PhEt-TEMPO **30** durch O-Alkylierung des Hydroxylamin-Natriumsalzes.*

Diese Reaktion, die als einzige Alkoxyaminsynthese nicht über eine radikalische Zwischenstufe abläuft, wurde zur Synthese des biradikalischen Initiators **48** eingesetzt. Die benötigte Vorstufe, das 1,4-Bis-(1-brom-ethyl)-benzol **47**, ist durch Wohl-Ziegler-Bromierung des 1,4-Diethylbenzols leicht zugänglich (63 % Ausbeute). Das TIPNO-Hydroxylamin (3 Äq.) wurde direkt dem Synthesegang vor der Oxidation zum Nitroxid entnommen (s. Abb. 27) und mit NaH deprotoniert. Bei gleichen Versuchsbedingungen wie für PhEt-TEMPO (Abb. 39) findet in erheblichem Umfang Eliminierung zur Doppelbindung als Nebenreaktion statt (Abb. 40; Tab. 7). Während das Eliminierungsprodukt im Fall der einfachsubstituierten Verbindung (Styrol) abgetrennt werden kann, ist die säulenchromatographische Trennung bei **48** aufgrund der fast identischen Polarität des Nebenprodukts mit einer Doppelbindung nicht gelungen. Erschwerend kommt hinzu, daß die Produkte wegen ihrer asymmetrischen C-Atome (vier bei **48**), bereits an sich Gemische aus Diastereomeren sind. Dünnschichtchromatographisch ist stets nur ein gemeinsamer Fleck von Produkten und Nebenprodukten zu erkennen.



*Abb. 40: Die Reaktion von TIPNO-Hydroxylamin-Na-Salz mit **47** führt zu einer komplexen Produktmischung (s. Tab. 7). Das Produkt **48** konnte nur in 2,6 % Ausbeute präpariert werden.*

*Tab. 7: Produktverteilung bei der Synthese von **48** nach Berechnung aus $^1\text{H-NMR}$ -Integration.*

Reaktionsbedingungen	Edukt (Bromid)	Produkt (Alkoxyamin)	Nebenprodukt (Doppelbindung)
NaH, THF, 66 °C, 16 h	-	58 %	42 %
NaH, THF, 22 °C, 14 h	84 %	9 %	7 %
NaH, THF, 22 °C, 88 h	16 %	46 %	38 %
Et ₃ N, DMF, 22 °C, 24 h	100 %	-	-

Durch Ausfrieren in Methanol bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte aus dem Gemisch ein Diastereomer erhalten und identifiziert werden, die Ausbeute betrug jedoch nur 3 %. Weitere Trennversuche führten zu keinem besseren Ergebnis. Die Reaktion wurde unter milderen Bedingungen wiederholt (vgl. Tab. 7). Geringe Temperatur führte nur zu einer Verlangsamung, die Eliminierung wurde aber nicht zurückgedrängt. Beim Einsatz einer deutlich schwächeren Base (Et_3N statt NaH) konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

Die Alkylierungsmethode erweist sich daher für die Herstellung von biradikalischen Initiatoren mit TIPNO als ungeeignet. In der Frage nach dem besten Syntheseweg für solche Verbindungen soll an dieser Stelle auf die folgenden zwei Kapitel (Kap. 4.3.2-4.3.3) verwiesen werden. In der vorliegenden Arbeit wird die Mangan-Salen-Katalyse zur Herstellung von Alkoxyaminen entscheidend verbessert und als Methode der Wahl zur Synthese von funktionalisierten und bifunktionellen Alkoxyaminen ausgehend von styrolischen Doppelbindungen etabliert. Zunächst sollen nur noch die weiteren in Kap. 2.3.2 dargelegten Synthesewege kurz bewertet sowie die Ergebnisse von Polymerisationen mit den in diesem Kapitel hergestellten Alkoxyaminen erläutert werden.

Die Meisenheimer-Umlagerung (Abb. 13) ist nur in speziellen Fällen zur Synthese unimolekularer Initiatoren günstig, wenn das tertiäre Amin, das als Ausgangsprodukt benötigt wird, leicht zugänglich ist. Für Verbindungen wie **46** und **48** ist das nicht der Fall.

Die Methode nach Braslau *et al.*^[59] (Abb. 19) liefert gute Ergebnisse, ist aber wegen der in großer Menge benötigten stark toxischen Reagenzien sehr bedenklich und möglichst zu vermeiden.

Die ATRA-Methode nach Matyjaszewski *et al.*^[65] (Abb. 18) verwendet ebenfalls Schwermetall (Cu) in äquimolarer Menge und geht statt von der Styrol-Doppelbindung vom Bromid aus. Somit sind auch Alkoxyamine zugänglich, die nicht das Phenylethyl-Radikal als Starterfragment besitzen. Für NMRP-Initiatoren ist das jedoch nicht von besonderem Interesse, da, wie im folgenden diskutiert wird, das Phenylethyl-Radikal als optimales Starterfragment angesehen werden kann.

In Abb. 41 sind Umsatz-Zeit-Kurven für Styrolpolymerisationen in Masse bei $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Gegenwart der oben hergestellten Alkoxyamine aufgetragen. PhEt-TEMPO zeigt das nach der Fukuda-Kinetik^[71] (Kap. 2.3.3, Gl. 27) zu erwartende Verhalten: Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_{br} stimmt gut mit dem Vergleichsversuch (CHS207^[76]), der thermischen Styrolpolymerisation bei $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ überein. Im annähernd linearen Bereich bis 25 % Umsatz ist bei Bo48 $v_{\text{br}} = 11\text{ } \%/ \text{h}$, gegenüber $v_{\text{br}} = 11,5\text{ } \%/ \text{h}$ (CHS207). Bei PhEt-TIPNO wird eine höhere Geschwindigkeit beobachtet ($v_{\text{br}} = 18\text{ } \%/ \text{h}$), dies ist mit einer höheren Gleichgewichtskonstante des Terminierungsgleichgewichts (k_d/k_c , s. Gln. 24 und 25) und mit der Instabilität des TIPNO zu erklären. Dadurch kann sich gerade bei höheren Umsätzen nicht ein so großer Nitroxid-Überschuß aufbauen wie beim stabilen TEMPO, und das Terminierungsgleichgewicht wird zugunsten der wach-

senden Polymerradikale verschoben. In beiden Fällen ist das Starterfragment das Phenylethyl-Radikal, und es ist keine Induktionszeit vor Beginn der Reaktion zu beobachten.

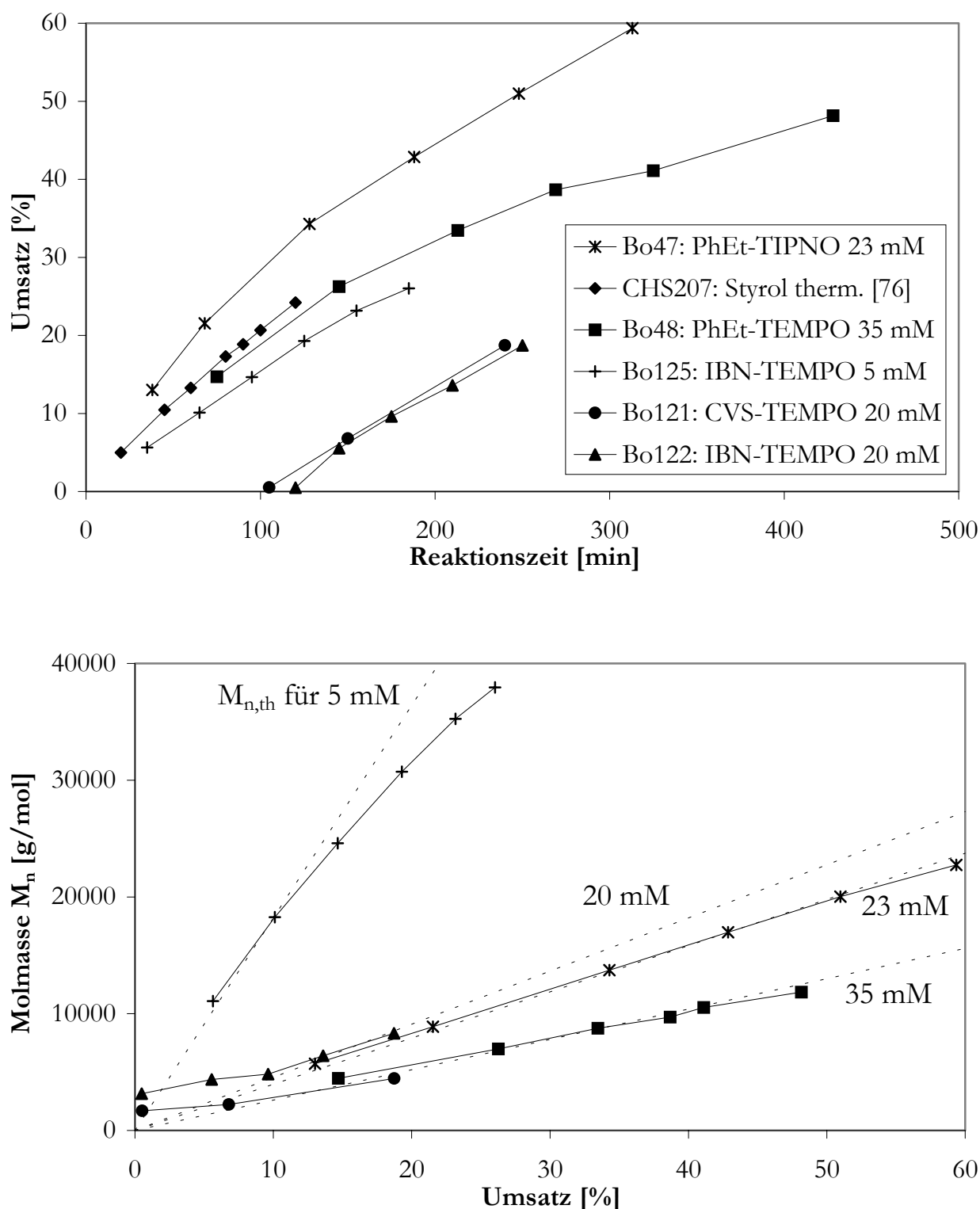


Abb. 41: Umsatz-Zeit-Kurven und Molmassenentwicklung bei der Substanzpolymerisation von Styrol mit den Alkoxyaminen PhEt-TIPNO, PhEt-TEMPO, CVS-TEMPO und IBN-TEMPO (im Reaktor bei 125 °C), Vergleichsversuch zur thermischen Styrolpolymerisation nach Han.^[76] Im unteren Diagramm sind die theoretischen Molmassen (M_n) für die jeweiligen Initiatorkonzentrationen eingezeichnet.

Anders ist der Fall bei den von Azoinitiatoren abgeleiteten Starterfragmenten: Hier ist bei 20 mM Initiator eine deutliche Induktionszeit von ca. 100 min vorhanden, bei 5 mM eine Verschiebung der Kurve um 10 - 15 min. Danach verlaufen die Reaktionen fast mit der für TEMPO erwarteten Bruttogeschwindigkeit. Die Verlangsamung auf 9 %/h (5 mM, Bo125) bzw. 8 %/h (20 mM, Bo121/122) ist vermutlich auf den Einfluß von Nebenprodukten zurückzuführen, die das Starterfragment aus der Azoverbindung bilden kann.^[3]

Die Betrachtung der Molmassenentwicklung in Abb. 41 ergibt für alle Initiatoren mit Ausnahme von CVS-TEMPO, bei dem anscheinend die Säurefunktion eine störende Wirkung hat, eine gute Übereinstimmung mit der theoretischen Molmasse. Die Abweichung des 5-mM-Ansatzes bei höheren Molmassen ist auf die bei kleinen Initiatorkonzentrationen besonders ins Gewicht fallende zusätzliche thermische Ketteninitiierung zurückzuführen. Die Polydispersitäten (hier nicht verzeichnet, Reaktionsdaten s. Anhang A) liegen bei allen Reaktionen zwischen 1,39 und 1,16.

Die durchgeführten Experimente führen zu dem Schluß, daß das tertiäre C-Radikal mit α -Carbonitrilgruppe, wie es für Azoinitiatoren typisch ist, als Starterfragment in unimolekularen Initiatoren ungünstig ist. Die Radikalausbeute ist nicht annähernd quantitativ, es entsteht zu Beginn der Reaktion ein Nitroxid-Überschuß, der erst durch Selbstinitiierung des Styrols überwunden werden muß; daraus resultiert die mit der Initiatorkonzentration steigende Induktionszeit. Der Einbau von funktionalisierten Endgruppen ist somit nicht in hoher Ausbeute möglich; außerdem stören die aus nichtinitiiertem Starterfragment entstehenden Nebenprodukte die Polymerisation. Daß dieses Verhalten in der Literatur^[57] bei Verwendung ähnlicher Verbindungen (**24**; Abb. 16) nicht festgestellt wurde, liegt vermutlich daran, daß keine Umsatz-Zeit-Kurven aufgenommen, sondern nur einzelne Proben zu hohen Umsätzen polymerisiert wurden.

Mit dem Phenylethyl-Radikal zeigen die Versuche selbst bei noch höherer Konzentration kein Anzeichen einer Induktionsperiode. Für dieses Radikal wurde bereits durch UV-Markierung gezeigt, daß es für Styrol und Butylacrylat einen Ausbeutefaktor von über 97 % aufweist.^[98] Die Einführung funktioneller Gruppen ist daher gewährleistet.

Nachdem nun alle anderen bekannten Methoden zur Alkoxyaminsynthese einer kritischen Betrachtung hinsichtlich ihrer Eignung für die Herstellung funktionalisierter und biradikalischer NMRP-Initiatoren unterzogen wurden, wird in den folgenden Kapiteln die Verbesserung und Anwendung der Mangan-Salen-Katalyse als synthetisch geeignetste Methode für diese Zwecke dargelegt.

4.3.2. Untersuchung der Mangan-Salen-Katalyse zur Alkoxyaminsynthese

Die Jacobsen-Katsuki-Epoxidierung gilt als eine der wichtigsten Methoden der asymmetrischen Katalyse, daher ist die Aufklärung ihres Mechanismus von großem Interesse. Zumindest im Fall von arylsubstituierten Olefinen wurden deutliche Hinweise auf eine radikalische Zwischenstufe entdeckt.^[119,120] Um dies für die Synthese unimolekularer Initiatoren zu nutzen, fügten Dao *et al.*^[66] einem üblichen Reaktionsansatz zur Epoxidierung ringsubstituierter Styrole TEMPO und NaBH₄ hinzu und gelangten so zu einer Reihe funktionalisierter Alkoxyamine.

Den von ihnen postulierten Mechanismus zeigt Abb. 21. Sie optimierten die Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Katalysatormenge (0,15 Äq) und betonten die Notwendigkeit eines Oxidationsmittels (Di-*tert*-butylperoxid). Aufgrund der guten Ausbeuten (57-75 % bei äquimolarem Ansatz), der milden Reaktionsbedingungen mit wenig Nebenprodukt und der Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen wie Halogeniden und Alkoholen ist dies die vielversprechendste Methode zur Synthese spezieller Alkoxyamine.

Ein großer Nachteil hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit ist allerdings die Verwendung des Jacobsen-Katalysators (**31**; Abb. 20). Er ist relativ aufwendig herzustellen^[121-123] und im Handel nur in der besonders teuren enantiomerenreinen Form verfügbar. Dies fällt besonders ins Gewicht, weil mit 0,15 Äq. eine recht große Menge benötigt wird. Während bei den anderen Herstellungsverfahren für Alkoxyamine die Gesamtkosten maßgeblich von den Kosten des Nitroxids bestimmt werden, ist bei der Reaktion nach Dao *et al.*^[66] der Katalysator etwa ebenso teuer wie das verwendete Nitroxid.

Ausgehend von der Tatsache, daß beim Einsatz von Alkoxyaminen als unimolekulare Initiatoren Enantiomerenreinheit und optische Aktivität nicht von Interesse sind, wird in der vorliegenden Arbeit daher die Grundstruktur des Mangan-Salen-Cl-Komplexes **50** als preiswerter und effizienter Katalysator für die Reaktion eingeführt. Erst durch die damit erreichte deutliche Kostenreduzierung ist die Mangan-Salen-Cl-Katalyse auch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten den anderen Alkoxyaminsynthesen überlegen.

Herstellung, Einsatz und Optimierung der Reaktionsbedingungen des Katalysators werden im folgenden diskutiert.

Bei Vorliegen des Liganden ist die Umsetzung zum Mangan(III)-Cl-Komplex problemlos zu bewerkstelligen. Der hier verwendete Ligand, das unsubstituierte Salen **49**, wird durch Kondensation von Salicylaldehyd mit Ethylendiamin hergestellt und ist kommerziell zu beziehen. Für die Komplexierungsreaktion mußten die in der Literatur gegebenen Vorschriften dem Liganden bzw. der Ansatzgröße (hier: 50 g **49** → 59 g **50**) angepaßt werden. Boucher^[124] präparierte nur kleinere Mengen der Komplexe zu analytischen Zwecken, eine direkte Maßstabsvergrößerung ist nicht realistisch. Die von Jacobsen *et al.*^[123] ausgearbeitete Methode zur Herstellung von **31** in größeren Mengen ist wegen veränderter Löslichkeit von **49** und **50** nicht übertragbar.

Ein gutes Ergebnis wird bei der Komplexierungsreaktion in Methanol (statt Ethanol^[124] bzw. Ethanol/Toluol^[123]) erzielt; es kann in sehr konzentrierter Lösung gearbeitet

werden. Zur vollständigen Umsetzung des Salens sind 2 Äq. Manganacetat ausreichend (Kontrolle der Umsetzung durch Dünnschichtchromatographie). Nach Zugabe von Kochsalz und Oxidation mit Luftsauerstoff wird der zunächst gebildete Mn(II)-Salen-Komplex in Mn(III)-Salen-Chlorid umgewandelt, das als Produkt ausfällt.

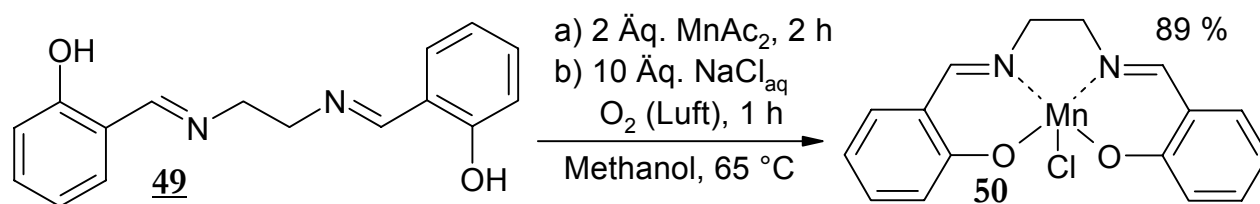


Abb.42: Herstellung von $[N,N'$ -Disalicyliden-1,2-ethandiaminato(2-)]mangan(III)chlorid (**50**).

Möglichkeiten zur Reinigung des Rohprodukts wurden eingehend untersucht. Das Umkristallisieren nach Boucher^[124] aus Aceton/Diethylether ist nicht nachvollziehbar, die Löslichkeit des Komplexes ist viel zu gering ($< 0,5$ g/l). Auch die Soxhlet-Extraktion mit einer Reihe organischer Lösungsmittel (Chloroform, Aceton, Methanol) und azeotroper Gemische mit Wasser erwies sich als ungeeignet. Schließlich wurde mit der Extraktion durch siedendes Wasser und Kristallisation bei Raumtemperatur eine einfache und effiziente Reinigungsprozedur gefunden. Viermaliges Wiederverwenden der Mutterlauge führte zu einer Ausbeute an gereinigtem Produkt **50** von 89 %.

Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit dem in der Literatur^[124] graphisch dargestellten IR-Spektrum, das genau übereinstimmt (s. Anhang B), und durch CHN-Elementaranalyse (s. Kap. 3.2).

Untersuchungen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden mit einem standardisierten Ansatzverhältnis vorgenommen (zur experimentellen Durchführung s. Kap. 3.1). Dabei wurde als Nitroxid TEMPO und als styrolische Komponente das BVPE **51** (Abb. 43) eingesetzt, und zwar bezogen auf die reaktiven Gruppen im äquimolaren Verhältnis. BVPE ist von besonderem Interesse für die Herstellung von biradikalischen Initiatoren (s. Kap. 4.3.3). Es wird in Anlehnung an Literaturvorschriften^[125,126] über die Grignard-Verbindung des 4-Vinyl-benzylchlorids in der Art einer Wurtzschen Synthese erhalten:

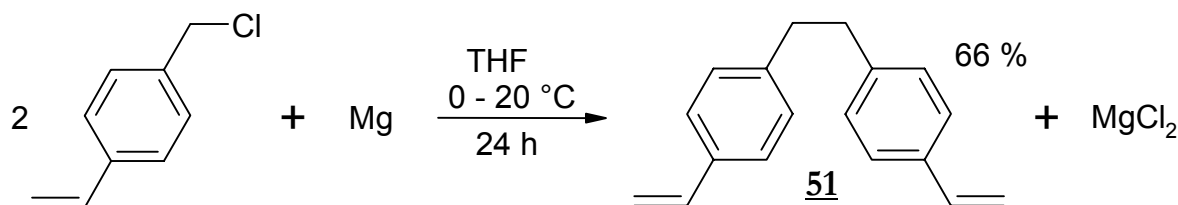


Abb. 43: Synthese von 1,2-Bis-(4-vinyl-phenyl)-ethan (**51**) BVPE aus 4-Vinyl-benzylchlorid.

Bei den Optimierungsversuchen wurde BVPE vor allem aus praktischen Gründen anstelle von Styrol verwendet. Als nichtflüchtiger Feststoff ist es bei der kleinen Ansatzmenge (100 mg) besser zu dosieren und kann nicht durch Gasentwicklung während der

Reaktion oder beim Verdampfen des Lösungsmittel bei der Aufarbeitung verloren gehen. Darauf beruht die vereinfachte Umsatzbestimmung durch ^1H -NMR-Spektroskopie: Nach dem Aufarbeiten des Reaktionsansatzes werden vom Rohprodukt nur TEMPO und noch polarere Bestandteile durch Säulenchromatographie abgetrennt, aber das gesamte Eluat im unpolareren Bereich zusammengefaßt. Der Umsatz des erhaltenen Gemischs, das aus dem Edukt und dem einfachen und doppelten Additionsprodukt besteht (Abb. 44), kann durch Integration charakteristischer ^1H -NMR-Signale bestimmt werden (Abb. 45). Bei diesem Verfahren wird vorausgesetzt, daß Nebenprodukte mit höherer Polarität nicht in nennenswertem Umfang auftreten. Da bei den präparativen Synthesen (Kap. 4.3.3) Ausbeuten in Höhe der hier bestimmten Umsätze erreicht werden, kann diese Voraussetzung als erfüllt angesehen werden.

Bei der Auswertung des Umsatzes wird zwischen den einzelnen Spezies nicht unterschieden, sondern es wird der summarische Umsatz an Vinylgruppen bestimmt. Dies ist nach dem Ansatzverhältnis zugleich auch der Umsatz an TEMPO. Um die Berechnung zu erläutern, ist in Abb. 45 zwischen den Spektren der drei beteiligten reinen Substanzen ein erhaltenes Gemisch mit den Integralwerten als Beispiel eingezeichnet.

Bei den Spektren werden die vier Protonen der Ethanbrücke (2,88 ppm) als Referenzwert verwendet. Alle Substanzen besitzen acht aromatische Protonen (7-7,5 ppm), die sich allerdings mit dem Lösungsmittelsignal (CHCl_3 , 7,24 ppm) überschneiden, wodurch eine geringfügige Abweichung verursacht wird. Das BVPE besitzt ansonsten nur noch sechs olefinische Protonen (5,2-6,7 ppm). Durch Anlagerung eines TEMPO-Moleküls entsteht BVPE-TEMPO. Es enthält noch drei olefinische Protonen. Im Aliphatenbereich kommen umfangreiche Signale hinzu (0,5-1,6 ppm), es sind 18 H aus dem TEMPO und drei von der neugebildeten Methylgruppe (β -Position), zusammen 21 H. Das α -Proton erscheint als Quartett bei 4,75 ppm. Im Bis-TEMPO-Spektrum, dies entspricht quantitativem Umsatz bei den Optimierungsversuchen, sind die Vinylprotonen ganz verschwunden, es gibt 2 α -H und insgesamt 42 aliphatische H.

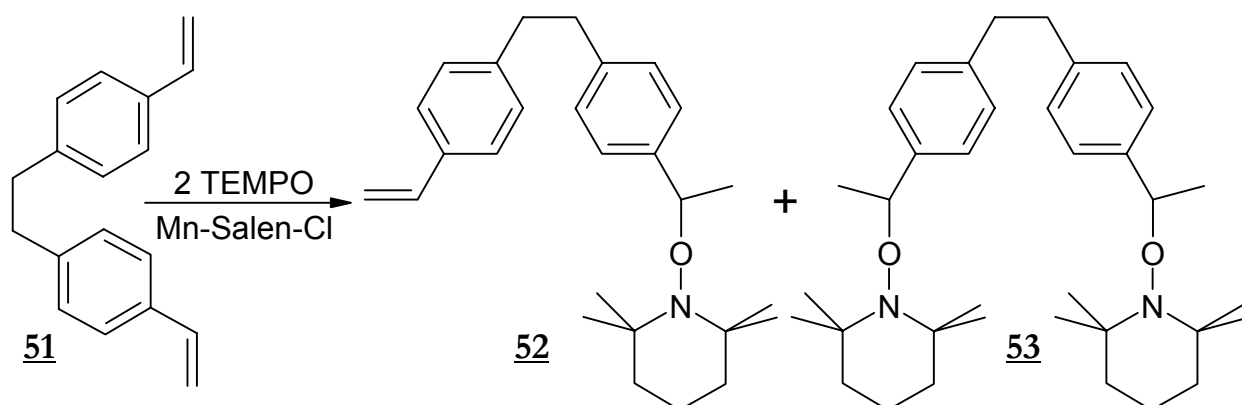
Zur Umsatzbestimmung können alle drei veränderlichen Signalgruppen herangezogen werden. Es ergibt sich für das Beispiel (Bo151, s. Tab. 8):

bei den Vinylprotonen: $(6 - 2,17)/6 = 0,64$

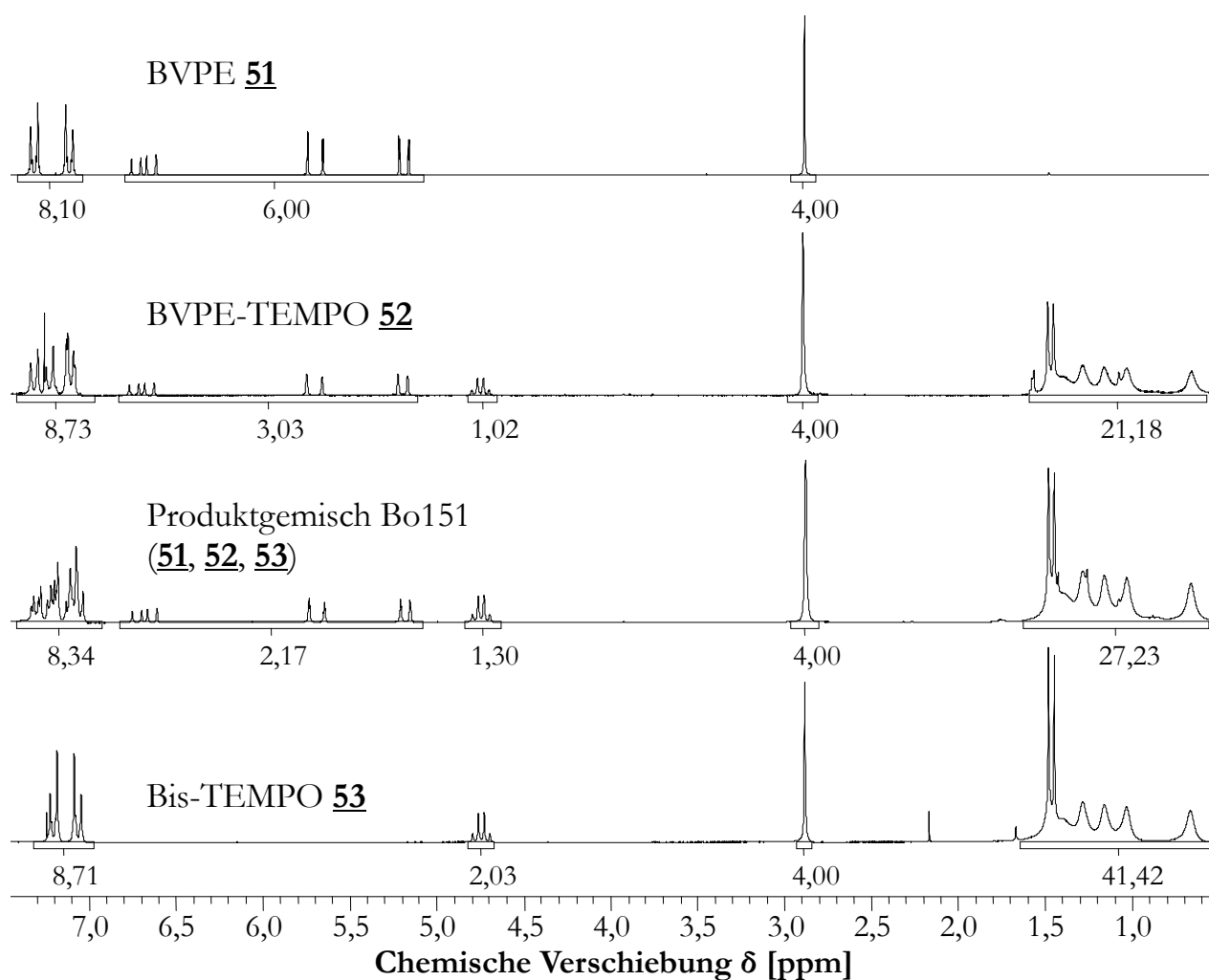
beim α -H: $1,30/2 = 0,65$

bei den Aliphaten: $27,2/42 = 0,65$.

Somit wird mit den drei Signalen ein Umsatz von 65 ± 1 % bestimmt. Die Genauigkeit genügt für einen eindeutigen Vergleich der einzelnen Versuche.



*Abb. 44: Standardreaktion zur Optimierung der Mn-Salen-Katalyse mit **50**. Das Produktgemisch aus dem einfachen und doppelten Addukt (BVPE-TEMPO **52** und Bis-TEMPO **53**) sowie nicht umgesetztes Edukt **51** wird als gemeinsame Fraktion durch Säulenchromatographie abgetrennt und mit $^1\text{H-NMR}$ ausgewertet (s. Abb. 45). Zur Präparation der Verbindungen s. Kap. 4.3.3.*



*Abb. 45: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **51** BVPE, **52** BVPE-TEMPO, **53** Bis-TEMPO sowie eines Produktgemisches (Bo151, s. Tab. 8) der Katalyse nach Abb. 44. Die Bestimmung des Umsatzes an Vinylgruppen erfolgt durch Integration der Signale.*

In Tab. 8 ist eine Zusammenfassung der Optimierungsversuche gegeben. Es wurde dabei weniger eine systematische Variation der zahlreichen Einflußgrößen vorgenommen, sondern möglichst zielgerichtet auf Bedingungen für hohe Umsätze hingearbeitet. Die Versuchsparameter werden nachfolgend diskutiert, wobei auch die Ergebnisse von Kap. 4.3.3 insofern mit einbezogen werden können, als dort die optimierten Bedingungen im präparativen Maßstab eingesetzt wurden.

Das wichtigste Ergebnis der Versuche ist, daß bei turbulentem Rühren der Reaktion an der Luft kein zusätzliches Oxidationsmittel notwendig ist. Dies vereinfacht die Durchführung und vor allem die Reinigung des Produktes in großem Maße, denn das nach Dao *et al.*^[66] verwendete Di-*tert*-butylperoxid muß vom Alkoxyamin vollständig abgetrennt werden, da es während der Polymerisation zusätzliche, nichtfunktionalisierte Ketten initiieren würde. Die Abtrennung in der Chromatographie ist jedoch wegen der schlechten Detektierbarkeit und der ähnlichen Polarität mit dem Produkt nicht leicht. Diese Probleme lassen sich mit der hier vorgestellten Oxidationsmethode umgehen; außerdem ist die Einsparung eines Reagenzes an sich bereits ein Vorteil.

Ein Vergleich der Versuche Bo136/138/139/146/148 (alle 5 % Katalysator) zeigt, daß kein signifikanter Unterschied des Umsatzes vorliegt, wenn die Reaktion mit DtBO, tBHPO oder ohne zusätzliches Oxidationsmittel an der Luft gerührt wird. Bei Bo147/149/152/153 (16 % Katalysator) wurden mit Sauerstoff 42 bzw. 64 % Umsatz erreicht, während die Reaktion mit DtBO unter N₂ nur 32 %, ohne Oxidationsmittel unter N₂ 25 % Umsatz ergab (die Bedingungen waren nicht völlig O₂-frei).

Zum Lösungsmittel ist zu sagen, daß die Verwendung von Ethanol/Toluol (1:1) nach Dao *et al.*^[66] den Bedingungen der Epoxidierung mit dem Jacobsen-Katalysator entnommen ist. Für Hydrierungsreaktionen mit NaBH₄ sind Isopropanol und Acetonitril übliche Lösungsmittel.^[97] In Methanol und Ethanol dagegen zerfällt NaBH₄.^[127] Diese Zersetzung wurde besonders in Methanol (Bo144) beobachtet, es ergab sich entsprechend nur ein geringer Umsatz. Da auch bei den EtOH/Toluol-Gemischen während der NaBH₄-Zugabe Zersetzung und Erwärmung zu beobachten war, wurde statt dessen Isopropanol verwendet. Bei den vergleichbaren Versuchen (z. B. Bo136/146) zeigt sich kein veränderter Umsatz, allerdings wurden Ansätze mit großer Katalysatormenge (und hohen Ausbeuten) nicht in EtOH/Toluol durchgeführt. In Acetonitril (Bo150) blieb der Umsatz gering, was mit der Aussage von Dao *et al.*^[66] im Einklang steht, daß für gute Ausbeuten ein protisches Lösungsmittel zugegen sein muß.

Eine Besonderheit tritt bei den Versuchen wegen der Verwendung von BVPE auf, da seine Löslichkeit in Isopropanol bei Raumtemperatur nicht sehr hoch ist. Um dennoch in möglichst konzentrierter Lösung arbeiten zu können, sind zwei Alternativen erfolgreich erprobt wurden: Durch Erwärmen auf 45 °C vor Zugabe von Katalysator und NaBH₄ oder durch Zugabe eines kleinen Anteils Toluol ließ sich eine homogene Lösung der Reaktionspartner herstellen. Insgesamt wurde festgestellt, daß in kleineren Reaktionsvolumina die beste Ausbeute erreicht wird (Bo157). Die Reaktion in nur 1 ml Toluol (Bo158) brachte zwar auch verhältnismäßig viel Umsatz (bei 5 % Katalysator),

aber im NMR-Spektrum des abgetrennten Gemischs wurde eine große Menge von nicht näher identifizierten Nebenprodukten gefunden. Bei den anderen Ansätzen wurde dagegen kaum Nebenprodukt erhalten.

*Tab. 8: Optimierungsversuche zur Mn-Salen-Katalyse mit **50**, zur Durchführung s. Kap 3.1. Oxidationsmittel: Di-tert-butylperoxid (DtBO), tert-Butylhydroperoxid (tBHPO) als 5,5 M Lösung in Decan, Sauerstoff (aus der Luft). Bo160 ist ein präparativer Ansatz mit gleichen Verhältnissen (s. Kap. 4.3.3). NaBH₄ wurde stets im großen Überschuß eingesetzt (50-100 mg). Reaktionszeit 24 h.*

Nr.	Oxidation	Katalysator	Lösungsmittel	Umsatz	Bemerkungen
Bo	(Atmosphäre)	[mol-%]		[%]	
136	100 µl DtBO/Luft	5 %	EtOH/Tol 5 ml	18	-
138	200 µl DtBO/Luft	5 %	EtOH/Tol 5 ml	17	NaBH ₄ -Zgb. über 1 h
139	200 µl tBHPO/Luft	5 %	EtOH/Tol 5 ml	17	NaBH ₄ -Zgb. über 1 h
141	150 µl tBHPO/Luft	5 %	EtOH/Tol 5 ml	<1	kein NaBH ₄
142	Luft	5 %	EtOH/Tol 5 ml	<1	kein NaBH ₄
144	100 µl DtBO/Luft	15 %	MeOH 5 ml	11	NaBH ₄ : heftige Zers.
146	100 µl DtBO/Luft	5 %	Isopr. 5 ml	19	-
147	Luft	16 %	Isopr. 5 ml	42	Kat-Zgb. über 4 h
148	Luft	5 %	Isopr. 5 ml	18	zu Beginn 45 °C
149	(N ₂)	16 %	Isopr. 5 ml	25	zu Beginn 45 °C
150	Luft	16 %	Acetonitril 4 ml	15	-
151	Luft	42 %	Isopr. 5 ml	65	-
152	Luft	16 %	Isopr./Tol 2/1 ml	64	-
153	200 µl DtBO/N ₂	16 %	Isopr. 5 ml	32	zu Beginn 45 °C
154	Luft	32 %	Isopr./Tol 2/1 ml	31	Reaktionszeit 1 h
155	Luft	32 %	Isopr./Tol 2/1 ml	(51)	Rühren ineffektiv
156	Luft	32 %	Isopr./Tol 2/1 ml	61	Kat-Zgb. über 4 h
157	Luft	32 %	Isopr./Tol 2/0,5 ml	65	-
158	Luft	5 %	Tol 1 ml	16	Nebenprodukte (s. Text)
160	Luft	10 %	Isopr./Tol 5:2	56	präparativer Ansatz

Die Katalysatormenge wurde von 5 bis 42 % variiert. Analog zu den Ergebnissen von Dao *et al.*^[66] führt eine Erhöhung über 16 % nicht zu einer weiter verbesserten Ausbeute (Bo148/152/157/151). Durch die Vergrößerung des Ansatzes auf einen präparativen Maßstab (Bo160; Reaktionsvolumen ca. 17 ml) wird die Ausbeute bezogen auf die Katalysatormenge verbessert; es wird schon mit 10 % Katalysator ein Umsatz an Vinylgruppen von 56 % erreicht (errechnet aus tatsächlich isolierten Produkten **52** und **53**). Dies ist wohl einerseits auf die bessere Durchmischung der heterogenen Reaktion im größeren Ansatz zurückzuführen, zum anderen wurde bei den präparativen Versuchen der Katalysator **50** als staubfein gemahlenes Pulver eingesetzt, bei den Optimierungsversuchen hingegen in Form der ausgefallenen kleinen Kristalle. Eine

feinverteilte Suspension des Katalysators ist im übrigen in Isopropanol besser zu erreichen als in unpolaren Lösungsmitteln, wo er zum Verklumpen neigt.

Die Reaktionszeit von 24 h ist so gewählt, daß die Reaktion mit Sicherheit zum Stillstand gekommen ist. Nach 1 h (Bo154) wird bereits ungefähr die Hälfte des zu erwartenden Umsatzes (Bo155-157) beobachtet. Genauere kinetische Untersuchungen sind nicht erfolgt. Es besteht allerdings keine Gefahr, daß das Reaktionsprodukt sich unter diesen Bedingungen wieder zersetzt, so daß die Reaktionszeit von 24 h nicht problematisch ist.

Da auch nach Ende der Reaktion sowohl beide Edukte (Vinylgruppen und Nitroxid) als auch NaBH_4 (s. u.) stets noch vorhanden sind, kann vermutet werden, daß der Katalysator in einer Nebenreaktion zerstört wird. Aus diesem Grund wurde er in Bo147/156 portionsweise über 4 h zugegeben, wodurch mehrmals frischer Katalysator zu den Restedukten gelangt. Ein höherer Umsatz wird jedoch nicht erreicht. Möglicherweise liegt die Erklärung für den nicht vollständigen Umsatz auch in der zu geringen Konzentration der restlichen Edukte. Wie bereits festgestellt, werden bessere Ausbeuten in konzentrierten Reaktionsgemischen erhalten.

Eine Minimierung der benötigten NaBH_4 -Menge wurde nicht untersucht. Dies wäre erst bei noch deutlich größeren Ansätzen von Interesse, wenn die Zersetzung bei der Aufarbeitung Probleme bereitet. An dieser Zersetzung (Wasserstoffentwicklung) ist zu erkennen, daß am Ende noch restliches Reduktionsmittel vorliegt. Bei den präparativen Ansätzen war dazu 1 Äq. pro Vinylgruppe in jedem Fall ausreichend.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches geschah zunächst nur durch wäßrig/organische Extraktion, nachdem mit Methanol die Reaktionsmasse weitgehend gelöst und das NaBH_4 zersetzt wurde. Wegen möglicher Nebenreaktionen des Methanols mit NaBH_4 wurde davon abgegangen. Auch die Phasentrennung beim Ausschütteln wurde vom Katalysator oder seinen Abbauprodukten stark behindert. Aus diesem Grund wurde in der Folge mit 0,5 M Salzsäure aufgenommen, wodurch sowohl NaBH_4 als auch der Katalysator zersetzt wurden, mit Chloroform oder Dichlormethan ergaben sich zwei homogene Phasen. Das Produktgemisch konnte so sauber abgetrennt werden. Möglichkeiten zur Regenerierung des Katalysators wurden nicht untersucht.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen sind also, daß Mn-Salen-Cl **50** als kostengünstiger Katalysator für die Alkoxyaminsynthese eingesetzt werden kann. Er zeigt eine ebenso große Aktivität wie der Jacobsen-Katalysator. Dementsprechend wird mit etwa 0,15 Äq. die maximale Ausbeute erreicht. Durch die Reaktionsführung an der Luft bei turbulentem Rühren kann auf die Zugabe von Oxidationsmitteln verzichtet werden, wodurch auch die Reinigung des Produktes vereinfacht wird. Als zweckmäßigstes Lösungsmittel wurde Isopropanol ausgewählt. Auf dieser Grundlage wird im nächsten Kapitel die Synthese von funktionalisierten Alkoxyaminen durchgeführt.

4.3.3. Einsatz des Katalysators zur Synthese spezieller Alkoxyamine

Mit den in Kap. 4.3.2 ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen können funktionalisierte und bifunktionelle Alkoxyamine in sehr guter Ausbeute hergestellt werden. Eine Übersicht der präparativ erhaltenen Strukturen zeigt Abb. 46. Alle hier vorgestellten Alkoxyamine wurden erfolgreich als Initiatoren für die NMRP eingesetzt (s. Kap. 4.4 - 4.5).

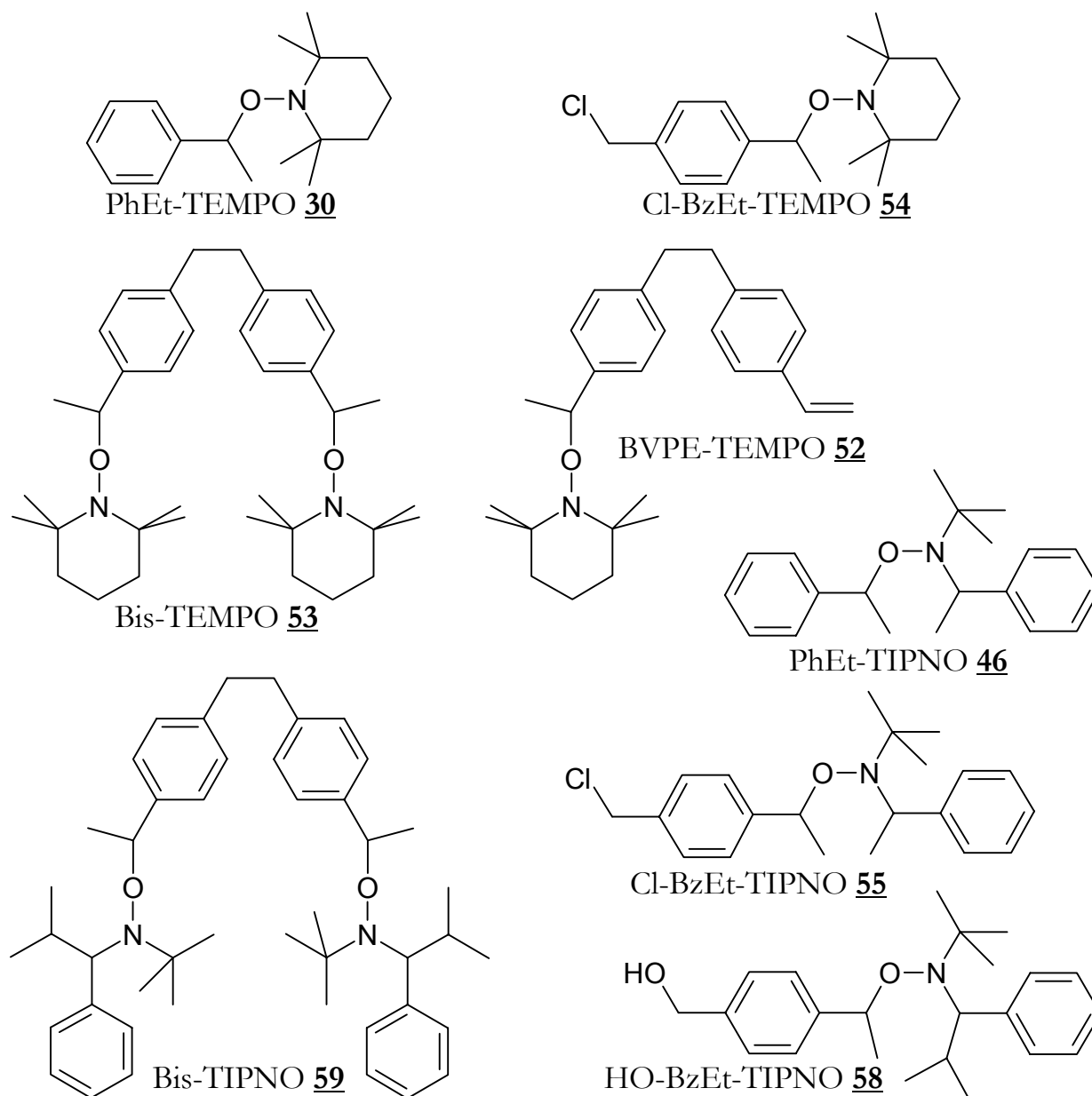


Abb. 46: Übersicht der mit dem Mn-Salen-Cl-Katalysator hergestellten Alkoxyamine.

Als unimolekulare Initiatoren wurden die Modellverbindungen PhEt-TEMPO und PhEt-TIPNO hergestellt. Sie dienen für Vergleichsversuche bei der Untersuchung der kontrollierten biradikalischen Polymerisation (Kap. 4.5).

Zur Synthese von funktionalisierten Alkoxyaminen wurde vom 4-Vinyl-benzylchlorid ausgegangen. So konnten einerseits die *para*-Chlormethyl-substituierten Verbindungen Cl-BzEt-TEMPO **54** und Cl-BzEt-TIPNO **55** erhalten werden. Zum anderen wurde aus 4-Vinyl-benzylalkohol **57** und TIPNO das Hydroxy-funktionalisierte Alk-

oxyamin HO-BzEt-TIPNO **58** hergestellt. Das eingesetzte Substrat **57** ist über 4-Vinyl-benzylacetat **56** als Zwischenprodukt ebenfalls aus 4-Vinyl-benzylchlorid zugänglich (Abb. 47). Zur direkten Hydrolyse ist das Chlorid zu unreaktiv, bzw. unter drastischen Bedingungen wird auch die Vinylgruppe angegriffen.

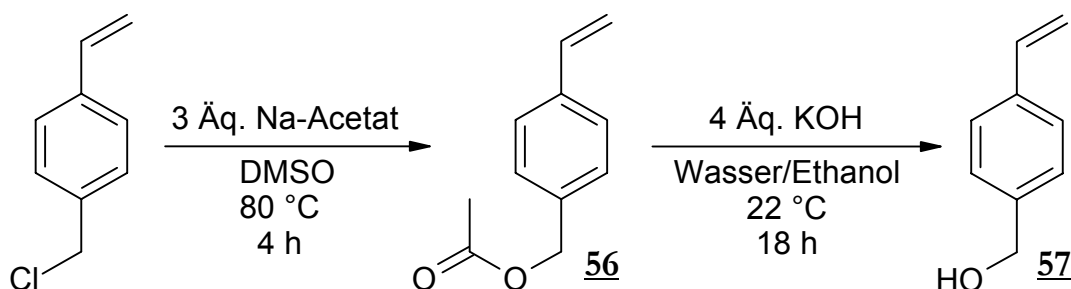


Abb. 47: Synthese von 4-Vinyl-benzylalkohol aus 4-Vinyl-benzylchlorid, quantitative Ausbeute.

Daten zur Synthese der unimolekularen Initiatoren sind in Tab. 9 zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß bei Verwendung eines leichten Überschusses der Styrolkomponente (ca. 1,2 - 1,4 Äq.) besonders gute Ausbeuten des Nitroxids erreicht werden, bis hin zum quantitativen Umsatz. Die Katalysatormenge sollte dann entsprechend dem Reaktionsmechanismus (Abb. 21) auf die Zahl der Doppelbindungen bezogen werden.

Auch in diesem Fall sind die TEMPO-Verbindungen gut kristallisierbar, während die TIPNO-Alkoxyamine als Öle erhalten werden (vgl. Kap. 4.3.1). Wegen ihrer zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome liegen sie als ein Gemisch von zwei Diastereomerenpaaren vor. Dadurch werden im ^{13}C -NMR alle Signale doppelt erhalten, im ^1H -NMR werden die meisten Signale einzeln aufgetrennt. Die Integration ergibt erwartungsgemäß ein gleiches Verhältnis beider Diastereomerenpaare.

Tab. 9: Alkoxyamine aus (para-substituierten) Styrolen und TEMPO bzw. TIPNO unter Mn-Salen-Cl-Katalyse. Reaktionsdaten und Identifizierung s. Kap. 3.3.

<u>Verbindung</u>	<u>Eduktverhältnis</u> Nitroxid : Styrol	<u>mol-% Katalysator</u> bzgl. Styrol / Nitroxid	<u>Ausbeute</u>
PhEt-TEMPO 30	1 : 1,16	8,6 % / 10 %	49 %
Cl-BzEt-TEMPO 54	1 : 1,48	8,5 % / 12,5 %	71 %
PhEt-TIPNO 46	1 : 1	20 % / 20 %	67 %
Cl-BzEt-TIPNO 55	1 : 1,48	20 % / 29,6 %	92 %
HO-BzEt-TIPNO 58	1 : 1,4	20 % / 28 %	99 %

Weitere Umsetzungen an den funktionalisierten Alkoxyaminen und ihr Einsatz in der NMRP werden in Kap. 4.4 diskutiert.

Da bei der Reaktion mit der Divinylverbindung BVPE zwei Additionsprodukte möglich sind, ist es interessant, die Produktverteilung in Abhängigkeit der Eduktverhältnisse zu betrachten (Tab. 10). Um die Reaktion so zu steuern, daß nur eines der Produkte entsteht, ist jeweils ein großer Überschuß von BVPE bzw. des Nitroxids notwendig (Bo167/168). Im übrigen entspricht die Produktverteilung recht genau der statistischen Erwartung, wenn davon ausgegangen wird, daß die beiden Vinylgruppen des BVPE unabhängig voneinander mit der gleichen Wahrscheinlichkeit reagieren. So hat bei Bo174 ein Anteil von

$$(3,47 + 2 \cdot 1,18) / 2 \cdot (3,46 + 3,47 + 1,18) = 0,36$$

der wiedergefundenen Gruppen reagiert, 0,64 ist als Vinylgruppe erhalten geblieben. Die statistische Verteilung beträgt dann

$$\text{Edukt} : 1. \text{ Produkt} : 2. \text{ Produkt} = 0,64^2 : 2 \cdot 0,64 \cdot 0,36 : 0,36^2$$

Multiplikation mit der Summe der wiedergefundenen Moleküle, 8,11 mmol, ergibt

$$\text{Edukt} : 1. \text{ Produkt} : 2. \text{ Produkt} = 3,32 : 3,74 : 1,05 \text{ [mmol]}$$

Für Bo160 wird berechnet:

$$\text{Edukt} : 1. \text{ Produkt} : 2. \text{ Produkt} = 0,47 : 1,86 : 1,86 \text{ [mmol]}.$$

Tab. 10: Produktverteilung der Mn-Salen-Cl-katalysierten Reaktion von BVPE mit den Nitroxiden TEMPO und TIPNO. Reaktionsdaten und Identifizierung s. Kap. 3.3.

Nr.	Edukte [mmol]			Produkte [mmol]			Gesamtausbeuten [%] bzgl.		
	Kat.	BVPE	TEMPO	BVPE ^{a)}	52	53	Nitroxid ^{b)}	BVPE ^{c)}	Σ ^{d)}
Bo167	0,5	10	5	4,31	2,96	-	59,2	29,6	72,7
Bo174	2	10	10	3,46	3,47	1,18	58,3	46,5	81,1
Bo160	1	5	10	0,60	1,60	1,99	55,8	71,8	83,8
			<u>TIPNO</u>			59			
Bo168	0,8	2	8	-	-	1,57	39,3	78,5	78,5

a) bei der Säulenchromatographie zurückgewonnenes BVPE

b) Nitroxid im einfachen und doppelten Produkt im Verhältnis zur Einwaage

c) BVPE im einfachen und doppelten Produkt im Verhältnis zur Einwaage

d) Σ = Summe der wiedergefundenen BVPE-Einheiten (als Edukt und in den Produkten).

Die gute Übereinstimmung der berechneten Verteilungen mit den erhaltenen zeigt, daß die zwei Vinylgruppen des BVPE annähernd unabhängig voneinander reagieren. Es wird in beiden Fällen vom doppelten Addukt etwas mehr und vom einfachen etwas weniger erhalten als nach der Berechnung. Der Grund liegt vermutlich darin, daß vom Monoaddukt ein Teil durch Nebenreaktionen der zweiten Doppelbindung verloren geht, während das Bis-Produkt nicht weiterreagieren kann. Da die beiden Vinylgruppen im BVPE sehr weit voneinander getrennt liegen, ist eine gegenseitige Beeinflussung der Reaktivität durch elektronische oder sterische Effekte unwahrscheinlich.

Die Trennung des Reaktionsgemisches gelingt bei den TEMPO-Verbindungen **52** und **53**, weil sich das Bis-TEMPO als hochsymmetrische Verbindung (vgl. das ¹H-

NMR-Spektrum, Abb. 41) hervorragend kristallisieren läßt. Es fällt aus einer etwas verdünnten Acetonlösung bei 4 °C fast quantitativ, während **52** stets in Lösung bleibt und erst nach Entfernen des Lösungsmittels im Kühlschrank erstarrt. Daher braucht bei der vorangehenden säulenchromatographischen Reinigung nur BVPE (unpolar) und TEMPO (polar) vollständig von Gemisch der beiden Produkte abgetrennt werden, wodurch das Trennproblem erheblich vereinfacht wird.

Bei den oben genannten Versuchen konnten somit das Alkoxyamin-Monomer **52** und der biradikalische Initiator **53** zugleich präpariert werden.

Hingegen wurde zur Synthese von Bis-TIPNO **59** (Bo168) ein doppelter Nitroxidüberschuß verwendet, um den vollständigen Umsatz der Vinylgruppen zu erreichen. Aufgrund der bereits diskutierten asymmetrischen Molekülstruktur ist hier weder eine Abtrennung durch Kristallisation möglich, noch ist eine saubere Abtrennung vom Monoaddukt durch Chromatographie zu erwarten (vgl. Kap. 4.3.1). **59** wurde als hochviskoses Öl erhalten, das im Kühlschrank zu einem klebrigen Lack aushärtet. Im ¹H-NMR sind keinerlei Vinylprotonen mehr vorhanden, so daß es als definierter biradikalischer Initiator eingesetzt werden kann (Kap. 4.5).

Die Bewertung der Synthesewege für Alkoxyamine, die als funktionalisierte oder bifunktionelle Initiatoren für die NMRP dienen können, läßt sich mit folgendem Fazit abschließen: Von allen untersuchten Methoden ist die Mn-Salen-Katalyse in der hier ausgearbeiteten Form mit dem Katalysator Mn-Salen-Cl **50** die geeignetste. Die Verwendung relativ günstiger oder leicht zu synthetisierender styrolischer Substrate führt zu funktionalisierten Alkoxyaminen, die das Phenylethyl-Radikal als effektives Starterfragment generieren. Dadurch, daß ein vollständiger Umsatz an den Vinylgruppen erreicht werden kann, ist die Synthese von biradikalischen Initiatoren, vor allem des sonst schwierig zu reinigenden Bis-TIPNO, in guter Ausbeute möglich. Die weitere Umsetzung dieser Verbindungen und ihre Anwendung in der Polymerisation werden in den nächsten Abschnitten diskutiert.

4.4. Reaktionen an Alkoxyaminen und Polymer-Endgruppen

4.4.1. Umsetzungen an funktionalisierten Alkoxyaminen

Mit den durch Mn-Salen-Katalyse erhaltenen Verbindungen stehen reaktive Gruppen an Alkoxyaminen zur Verfügung, die eine große Zahl weiterer Umsetzungen ermöglichen. So ist die Benzylchlorid-Einheit von **54** und **55** besonders für nucleophile Substitutionen geeignet, die Hydroxygruppe von **58** kann verestert und verethert werden.

In diesem Kapitel werden Beispiele für die Reaktionen vorgestellt. Dies geschieht anhand der Synthese von Alkoxyamin-Monomeren. Zugleich hilft die Untersuchung der Umsetzungen an den niedermolekularen Substanzen zur Übertragung der Reaktionen auf Polymere, in denen die gleichen Endgruppen enthalten sind (Kap. 4.4.2).

Die Herstellung des styrolischen Alkoxyamin-Monomers **52** durch Reaktion von TEMPO mit einem Überschuß BVPE wurde bereits in Kap. 4.3.3 diskutiert. Als weitere Monomerklassen können auch Acrylate und Methacrylate synthetisiert werden, die mit einem unimolekularen Initiator verestert sind. Durch diese Variation der polymerisierbaren Gruppe ist es möglich, bei Copolymerisationen die relativen Reaktivitäten des Alkoxyamin-Monomers und des gewünschten Copolymers aufeinander abzustimmen (vgl. Kap. 2.1.2 und Kap. 4.4.3).

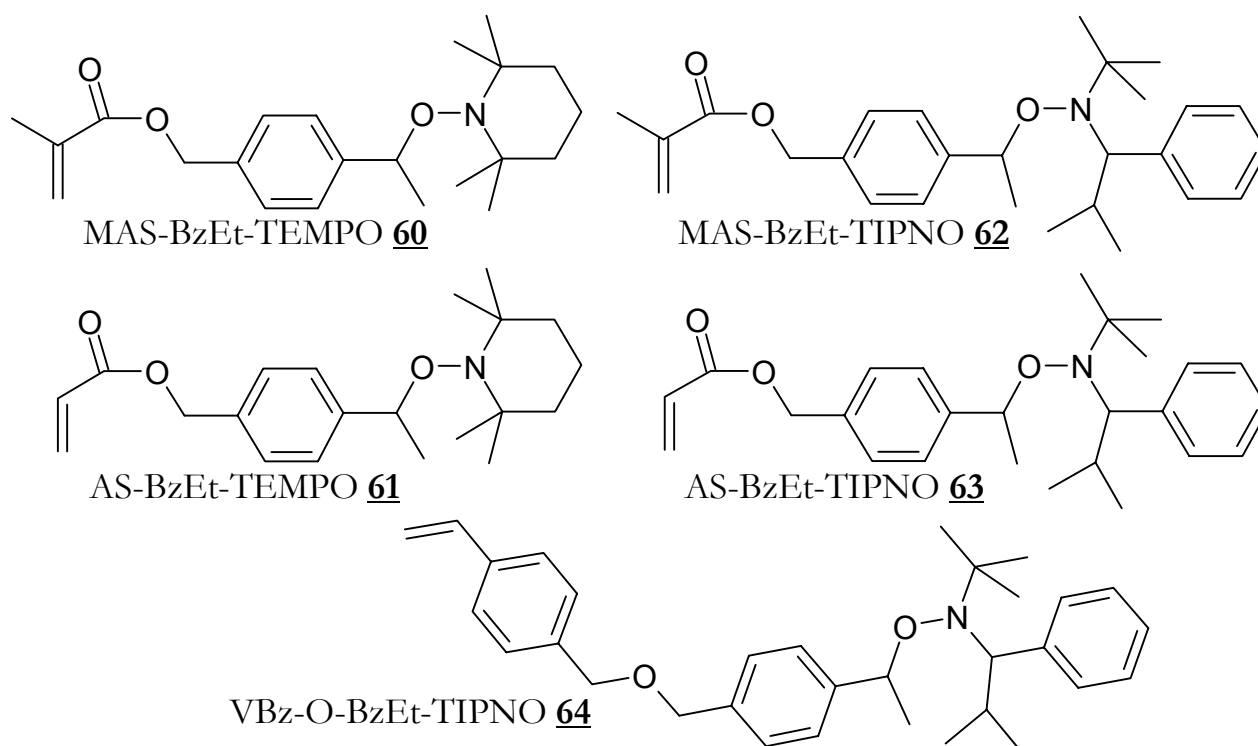


Abb. 48: Übersicht der in Kap. 4.4.1 hergestellten Alkoxyamin-Monomere.

Als besonders geeignete Reaktion zur Herstellung der Monomere **60** - **63** erweist sich die nucleophile Substitution an den Cl-BzEt-Alkoxyaminen **54** und **55** mit Natrium-(meth)acrylat. Bei Verwendung eines dreifachen Überschusses des Nucleophils wird bereits nach 1 h bei 60 °C die vollständige Umsetzung erreicht. Als Lösungsmittel dient dabei Dimethylsulfoxid (DMSO):

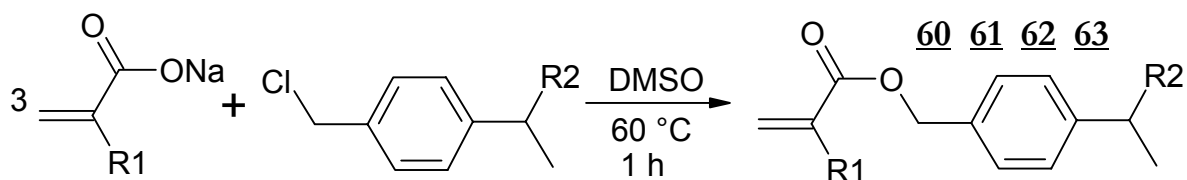


Abb. 49: Nucleophile Substitution des Chlors durch Natriumacrylat oder Natriummethacrylat ($R1 = H, Methyl$) im dreifachen Überschuß. Die Reaktion führt mit Cl-BzEt-TEMPO **54** ($R2 = TEMPO$) und Cl-BzEt-TIPNO **55** ($R2 = TIPNO$) zu quantitativem Umsatz.

Da die Reaktion praktisch ohne Nebenprodukte abläuft, liegt bereits mit dem Rohprodukt eine sehr saubere Substanz vor, wenn beim Aufarbeiten restliches DMSO aus der organische Phase gründlich durch mehrmaliges Waschen mit Wasser entfernt wird. In geringem Umfang könnte sich allerdings wegen der thermischen Belastung die Nitroxid-Bindung öffnen und dadurch etwas freies Nitroxid und Rekombinationsprodukt der C-Radikale entstehen. Davon ist aber in den NMR-Spektren kein Anzeichen zu erkennen, so daß der Anteil dieser Verunreinigung als minimal eingeschätzt werden kann.

Des weiteren wurden Reaktionen des Hydroxy-funktionalisierten TIPNO-Alkoxyamins **58** untersucht (Abb. 50). Die Veresterung mit Methacrylsäurechlorid liefert ebenfalls **62** (s. o.). Bei dieser Herstellungsverfahren wird jedoch kein sauberes Rohprodukt erhalten; aus den 1H -NMR-Daten kann eine Ausbeute von etwa 80 % abgeschätzt werden. Für die Synthese von **62** (und den analogen Verbindungen **60**, **61**, **63**) ist der obige Weg über das Benzylchlorid demnach die bessere Wahl. Dennoch zeigt die Reaktion, daß sich ein Benzylalkohol-Alkoxyamin gut mit Säurechloriden verestern läßt, was auch für andere Syntheseeziele von Interesse sein kann.

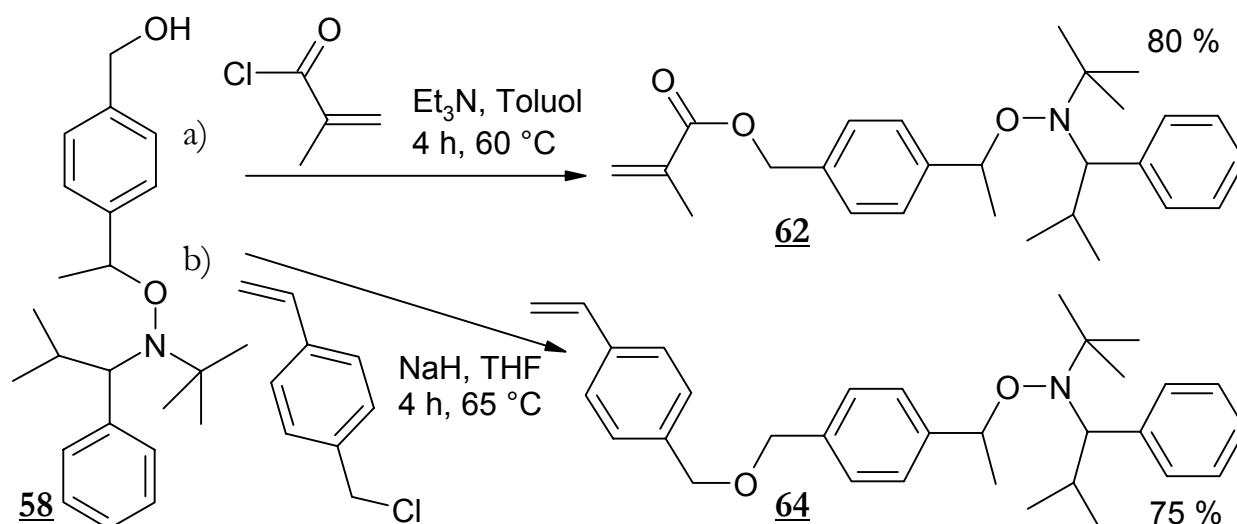


Abb. 50: Umsetzungen an der OH-Funktion von **58**: a) Veresterung mit Methacrylsäurechlorid, b) Veretherung mit 4-Vinyl-benzylchlorid. Reaktionsdaten s. Kap. 3.3.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Styrol-Alkoxyamin-Monomeren wie **52** ist die Veretherung des Alkohols von **58** mit 4-Vinyl-benzylchlorid zu VBz-O-BzEt-TIPNO **64** (Abb. 50b). Wegen der Verwendung von NaH (Suspension in Mineralöl) ist

die chromatographische Reinigung bei dieser Reaktion unumgänglich. Es wurde eine Ausbeute von 75 % erzielt. Auch die Veretherung kann für weitergehende synthetische Zwecke genutzt werden, die dem Aufbau spezieller Polymerstrukturen dienen, z. B. für mehrfachfunktionelle Initiatoren oder in Kombination mit der Dendrimerchemie. Umgekehrt läßt sich natürlich auch ein Benzylchlorid-funktionalisiertes Alkoxyamin mit anderen Alkoholen verethern.

Mit den hier vorgestellten Methoden können Alkoxyamin-Monomere als *para*-substituierte Styrole, Benzylacrylate und Benzylmethacrylate in hoher Ausbeute hergestellt werden. Wie auch bei den anderen Alkoxyaminen fallen dabei die TEMPO-Derivate als Feststoffe und die TIPNO-Derivate als Flüssigkeiten an. Die Alkoxyamin-Monomere können als Comonomere bei der radikalischen Polymerisation eingesetzt werden, um dann in einem zweiten Schritt unter den Bedingungen der NMRP (bei höherer Temperatur) Pfropfäste am Stammpolymer zu initiieren.^[90] Durch den Zugriff auf die verschiedenen Monomerklassen kann die Reaktivität dem gewünschten Comonomer angepaßt werden.

Darüber hinaus wurde mit den durchgeführten Reaktionen gezeigt, daß nucleophile Substitutionen, Veresterungen und Veretherungen an den funktionalisierten TEMPO- und TIPNO-Alkoxyaminen unter üblichen Bedingungen mit guten bis quantitativen Ausbeuten möglich sind.

4.4.2. Herstellung von endfunktionalisierten Polymeren

Die funktionalisierten Alkoxyamine können als unimolekulare Initiatoren in der kontrollierten radikalischen Polymerisation genutzt werden, um Polymere mit definierten Endgruppen herzustellen. In diesem Kapitel werden Cl- und OH-haltige Alkoxyamine zur Synthese von kurzkettigem Polystyrol eingesetzt. Auf diese endfunktionalisierten Polymere werden die in Kap. 4.4.1 an niedermolekularen Spezies erprobten Umsetzungen am Beispiel der Herstellung von Acrylaten übertragen. Die Funktionalisierung der Polymere wird mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und der MALDI-TOF-Spektrometrie überprüft.

Tab. 11 zeigt Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Substanzpolymerisation von Styrol zur Herstellung kurzkettiger endfunktionalisierter Polymere. Der Zusatz von Ac₂O dient der Reaktionsbeschleunigung (vgl. Kap. 2.3.3 und Kap. 4.5.1).

*Tab. 11: Kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol in Substanz mit den funktionalisierten Alkoxyaminen **54**, **55** und **58** als unimolekulare Initiatoren.*

Nr.	Initiator (~BzEt~)	c(Init.) [mM]	Ac ₂ O [mM]	Temp. [°C]	Zeit	M _{n, GPC} [g/mol]	PD	Umsatz	M _{n, th.} [g/mol]
Bo241	Cl~TEMPO	23,5	47	120	1,5 h	7300	1,47	17 %	6800
Bo248/1	HO~TIPNO	170	-	110	24 h	5000	1,11	83 %	4500
Bo268/1	Cl~TEMPO	150	150	110	23 h	6300	1,30	>96 %	≈6000
Bo269/1	Cl~TIPNO	150	150	110	23 h	6100	1,13	>96 %	≈6000

Das Verhalten der unimolekularen Initiatoren mit Chlor- und Hydroxygruppe entspricht den Erwartungen, es sind keine störenden Einflüsse dieser Funktionen auszumachen, obwohl sie in sehr hoher Konzentration vorliegen (Bo268/269: 150 mM). Die berechneten und aus der GPC erhaltenen Molmassen stimmen gut überein. Besonders niedrige Polydispersitäten werden mit den TIPNO-Verbindungen erhalten und dies sogar bei nahezu vollständigem Umsatz (Bo269).

Die Größe der hier untersuchten endfunktionalisierten Polymere ist so gewählt, daß einerseits die Detektion der Endgruppen mit den verwendeten Analysemethoden noch möglich ist, andererseits sollen die Ketten so lang sein, daß tatsächlich ein polymerer Charakter der in den Reaktionen eingesetzten Verbindungen vorliegt.

Zunächst wird die Umsetzung mit Natriumacrylat nach Abb. 49 auf die Benzylchlorid-Endgruppe des Polystyrols übertragen:

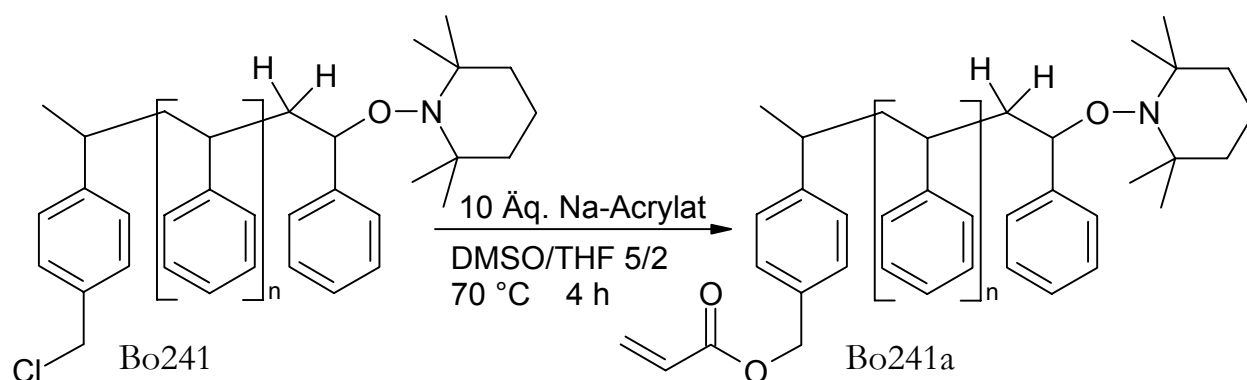


Abb. 51: Umsetzung der Benzylchlorid-Endgruppe am Polymer zum Benzylacrylat.

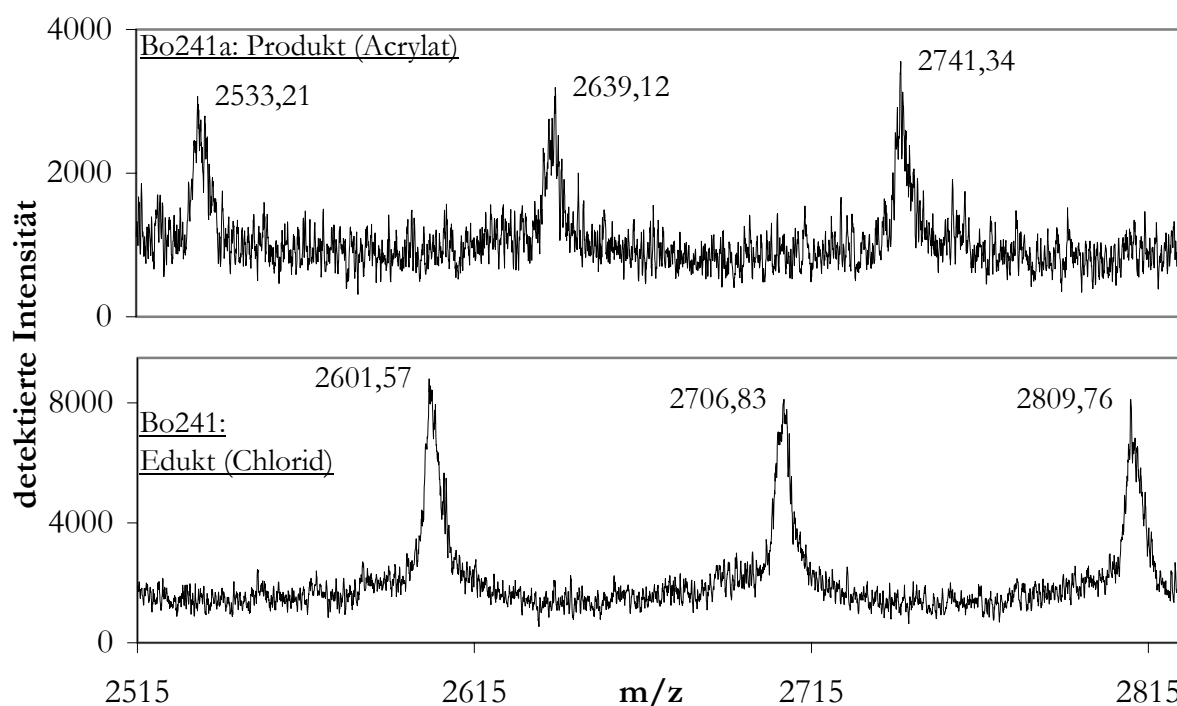


Abb. 52: Ausschnitte aus den MALDI-TOF-Spektren der Proben Bo241 und Bo241a. Bei gleichen Meßbedingungen ist das intensive Signal des Edukts im Produkt nicht mehr zu erkennen, somit wird vollständiger Umsatz erreicht (Matrix: Dihydroxybenzoesäure, Ionisierung durch H^+).

Zur Anwendung am Polymer müssen die Reaktionsbedingungen etwas abgewandelt werden. Da Polystyrol in DMSO nicht löslich ist, wird ein Gemisch aus DMSO und THF (Vol.-Verhältnis 5 : 2) verwendet. Darin ist sowohl das Polymer als auch das Acrylat-Salz löslich, und die Reaktionsumgebung bleibt genügend polar, um die S_N2 -Reaktion zu begünstigen. Da Reaktionen an Polymeren aus sterischen Gründen – und im Fall von Endgruppenreaktionen auch wegen der geringen Konzentration – langsamer ablaufen als gleiche Reaktionen an niedermolekularen Verbindungen, wurde für die Umsetzung nach Abb. 51 die Reaktionszeit, die Reaktionstemperatur und auch der Äquivalentüberschuß des Acrylats im Vergleich zur Reaktion nach Abb. 49 erhöht.

Daß die Umsetzung zum Acrylat vollständig abläuft, kann durch MALDI-TOF und NMR-Messungen bewiesen werden. Die TEMPO-haltigen Polymere sind im MALDI detektierbar. Abb. 52 zeigt Aufnahmen des Polymers vor und nach der Reaktion am Beispiel von Bo241. Beide Spektren besitzen nur eine Signalabfolge mit Styrol ($M_r = 104,15$) als Wiederholungseinheit. Diese Signale können in beiden Fällen eindeutig den jeweiligen Endgruppen der Polymere in Abb. 51 zugeordnet werden. (Tab. 12). Die Spektren sind dadurch wesentlich vereinfacht, daß unter den gewählten Bedingungen, die für die Identifizierung von TEMPO-Endgruppen notwendig sind, Polymere ohne TEMPO nicht ionisiert bzw. desorbiert werden und nicht im Spektrum auftauchen. Allerdings ist bei der vorliegenden Probe der „tote“, also nicht TEMPO-haltige Anteil der Ketten vermutlich sehr gering. Denn wenn die thermische Selbstinitiiierung des Styrols einen relativ großen Teil zusätzlicher Ketten starten würde, so müßte auch ein Signal der TEMPO-terminierten Ketten mit dem bei der Selbstinitiiierung entstehenden Starterfragment als gesondertes Signal im Spektrum zu sehen sein, aber dies ist nicht der Fall.

Für die Frage nach dem vollständigen Umsatz des Chlorids ist ein möglicher thermischer Anteil ohnehin nicht ausschlaggebend. Diese ist allein an den vorhandenen Spektren zu beantworten. Der direkte Vergleich in Abb. 52 zeigt, daß das intensive Eduktsignal (mit über 8000 Einheiten detektiert) im unter gleichen Meßbedingungen aufgenommenen Produktspektrum nicht mehr zu sehen ist. Damit ist die Umsetzung zum Acrylat vollständig erfolgt.

Tab. 12: Zuordnung der Massensignale in den MALDI-TOF-Spektren nach Abb. 52. Die Berechnung erfolgt mit den mittleren relativen Atommassen, bzw. mit der Masse des häufigsten Isotops für Chlor (^{35}Cl). Die Kalibrierengenauigkeit des Geräts beträgt etwa eine Masseneinheit.

n (PS)	<u>Edukt [m/z]</u>		<u>Produkt [m/z]</u>	
	ClMe-PhEt~PS _n ~TEMPO-H ⁺		AS-BzEt~PS _n ~TEMPO-H ⁺	
	<u>berechnet</u>	<u>gemessen</u>	<u>berechnet</u>	<u>gemessen</u>
21			2533,67	2533,21
22	2601,74	2601,57	2637,82	2639,12
23	2705,89	2706,83	2741,97	2741,34
24	2810,04	2809,76		

Diese Aussage wird durch die ^1H -NMR-Spektroskopie nochmals bekräftigt. Bei dieser Methode kann auch das TIPNO-haltige Polymer vermessen werden. Daher wird die Probe Bo269 hier als Beispiel gegeben (Abb. 53a); das TEMPO-Polymer (Bo268) zeigt ein gleiches Resultat.

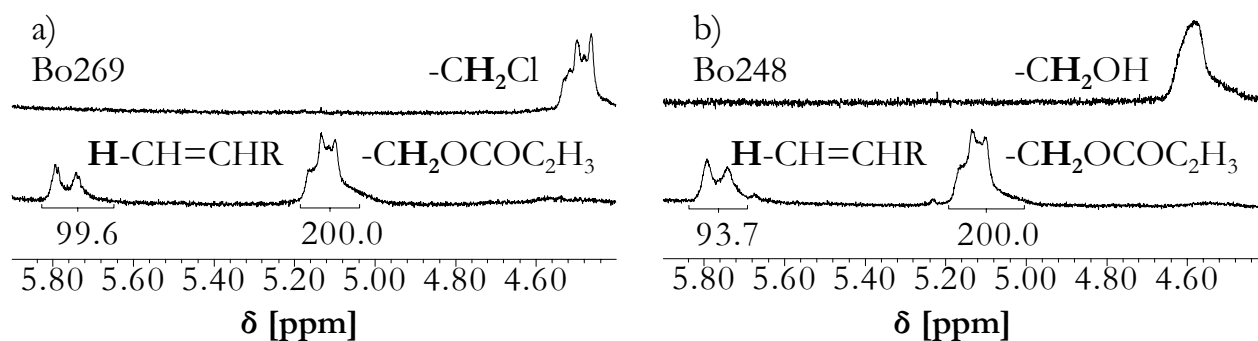


Abb. 53: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren endfunktionalisierter Polymere vor und nach der Umsetzung zum Acrylat: a) Bo269 - oben: Benzylchlorid bei 4,5 ppm, unten: Benzylacrylat bei 5,1 und 5,75 ppm. b) Bo248 - oben: Benzylalkohol bei 4,6 ppm, Benzylacrylat bei 5,1 und 5,75 ppm.

Die bei den Polymerendgruppen beobachteten chemischen Verschiebungen stimmen mit denen der niedermolekularen Substanzen überein (vgl. Kap. 3.3). Im Edukt-Polymer mit Benzylchlorid-Endgruppe (Abb. 53a oben) lassen sich die beiden Methylenprotonen ($\delta = 4,5$ ppm) gut erkennen, da sie nicht von Signalen der Kette überlagert werden. Nach der Umsetzung ist ihr Signal an dieser Stelle verschwunden, statt dessen besitzen sie im Benzylacrylat eine Verschiebung von $\delta = 5,1$ ppm. Weiterhin ist noch eines der Protonen der neu eingeführten Doppelbindung bei $\delta = 5,75$ ppm zu erkennen, die anderen zwei werden bereits von den breiten Aromatensignalen der Polystyrolkette überlagert. Auch das Integralverhältnis der beiden Signale trifft den erforderlichen Wert (1 : 2).

Die quantitative Umsetzung am Polymer vom Chlorid zum Acrylat kann daher mit zwei unabhängigen Methoden bestätigt werden.

Auch das Polymer mit Hydroxy-Endgruppe (Bo248) ist für weitere Reaktionen geeignet. Hier wird ebenfalls die Umsetzung zum Acrylat untersucht. Die Reaktion mit Acryloylchlorid wird ähnlich wie die niedermolekulare Veresterung vorgenommen, allerdings, wie beim Chlorid, unter Erhöhung von Temperatur, Reaktionszeit und der Menge des Reaktanten (s. Abb. 54). Da es sich um ein TIPNO-Polymer handelt, kann kein MALDI-Spektrum erhalten werden; das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 53b) beweist aber auch hier vollständigen Umsatz. Die Interpretation der Signale kann analog zum Chlorid-Spektrum erfolgen. Im Edukt (Abb. 53b oben) sind die zwei Methylenprotonen ($\delta = 4,6$ ppm) der Benzylalkohol-Endgruppe zu erkennen, die im Produkt (unten) nicht mehr vorhanden ist. Da mit beiden Reaktionen die gleiche Endgruppe erzeugt wird, sind die Produkt-Spektren von Bo269 und Bo248 identisch.

Demnach ist auch die Veresterung von Benzylalkohol-Polymerendgruppen mit Säurechlorid in quantitativer Ausbeute möglich.

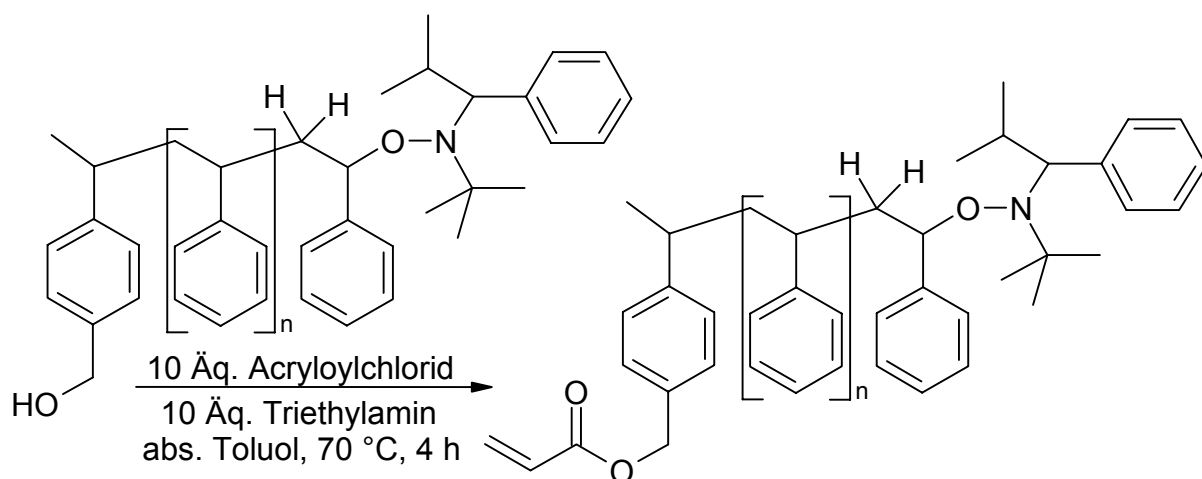


Abb. 54: Veresterung der Benzylalkohol-Endgruppe am Polymer zum Acrylat (Bo248).

Anhand dieser Beispiele kann gezeigt werden, daß mit der NMRP-Technik, über funktionalisierte Starterfragmente in Alkoxyaminen, Polymere mit definierten Endgruppen zugänglich sind. Diese Endgruppen können in Reaktionen am Polymer vollständig zu anderen Funktionalitäten umgesetzt werden. Die hier hergestellten Polymere mit Acrylat-Endgruppen sind vor allem als Makromonomere zu verwenden (s. Kap. 4.4.3).

Eine weitere untersuchte Umsetzung findet nicht am Starterfragment, sondern am Nitroxid-terminierten Kettenende statt. Nach Waymouth *et al.*^[83] kann das Nitroxid durch Monoaddition eines Maleimids und anschließenden Kettenabbruch durch Disproportionierung (s. Abb. 22) eliminiert werden. Die Reaktion ermöglicht es einerseits, verschiedene *N*-funktionalisierte Maleimide einzuführen, andererseits wurde gezeigt, daß die thermische Stabilität des so modifizierten Polymers höher ist als die des Nitroxidhaltigen Vorläufers. Waymouth *et al.*^[83] belegen die Umsetzung bei Verwendung eines Pyren-substituierten Maleimids mit UV- und NMR-Messungen, bei *N*-Phenylmaleimid (NPI) erwähnen sie ohne nähere Angaben Veränderungen im NMR-Spektrum, die mit der Umsetzung konsistent seien.

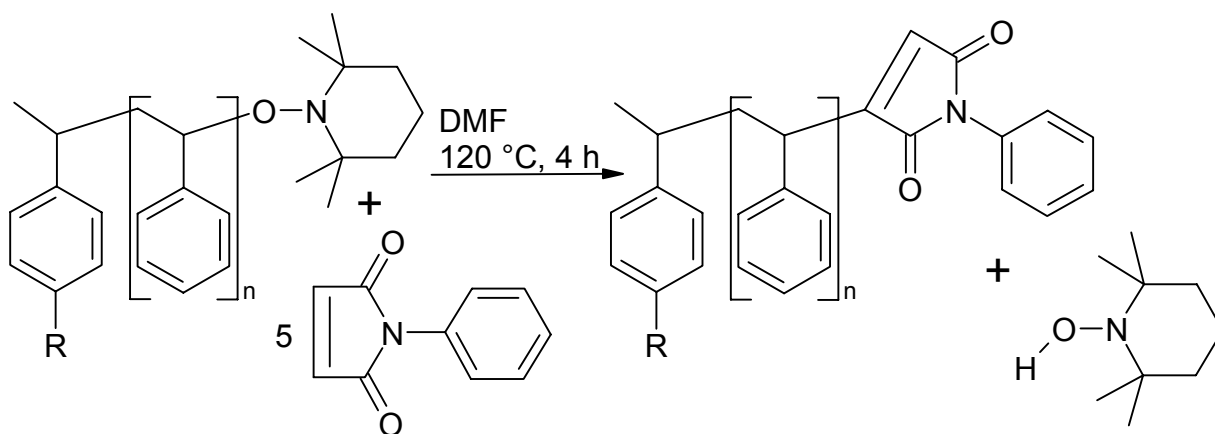


Abb. 55: Eliminierung des terminierenden Nitroxids durch Monoaddition von *N*-Phenylmaleimid und Disproportionierung (in Anlehnung an Waymouth *et al.*^[83]).

Eigene Versuche zur Endgruppenmodifizierung mit NPI wurden an TEMPO- und TIPNO-terminiertem Polystyrol durchgeführt. Es wurden dazu die Produkte der oben diskutierten Umsetzung zum Acrylat verwendet (Bo268/269). Die Betrachtung der ^1H -NMR-Spektren ergibt Hinweise auf die Reaktion. Wegen der Überlagerung durch die aromatischen Signale der Polystyrolkette können die sechs Wasserstoffatome der NPI-Endgruppe nicht identifiziert werden. Die Abspaltung der Nitroxide ist aber dadurch feststellbar, daß im Aliphatenbereich bei 0,7 bis 1,1 ppm die Signale verschwinden, die von den Methylgruppen des TEMPO und TIPNO herrühren.

Das MALDI-TOF-Spektrum von Bo268/3, bei dem TEMPO durch eine NPI-Einheit ersetzt ist (Abb. 55) zeigt Abb. 56:

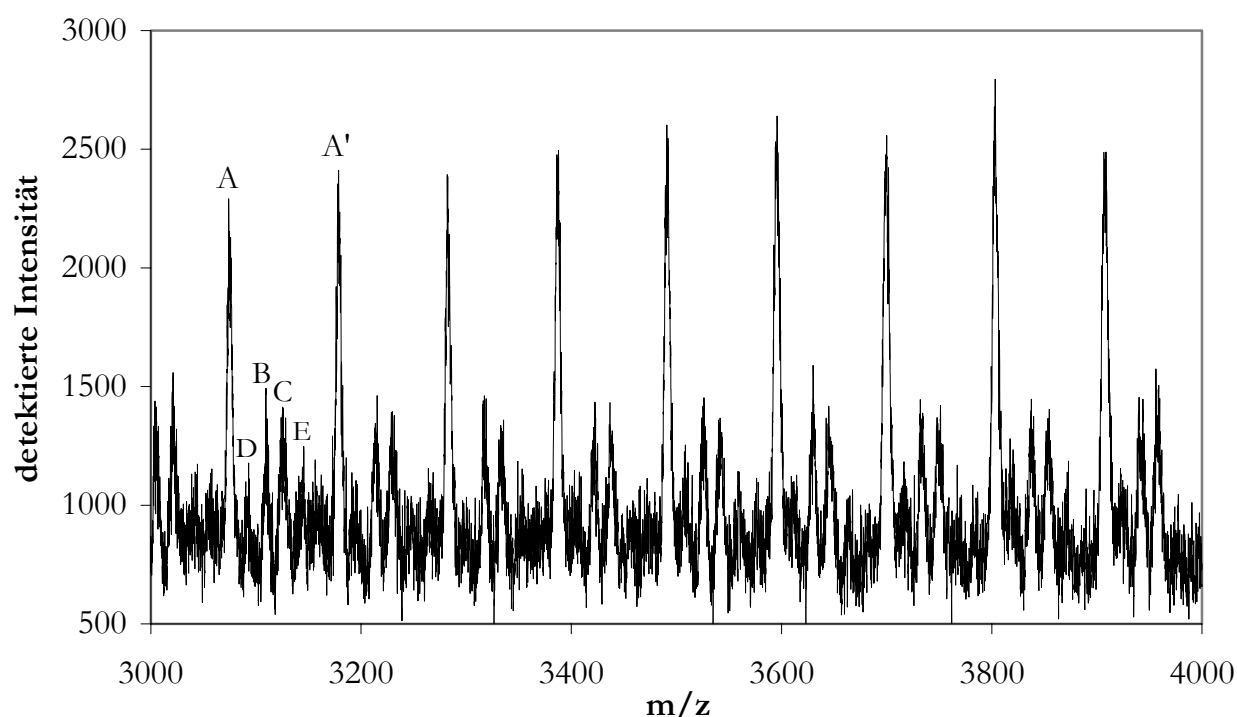


Abb. 56: MALDI-TOF von Bo268/3: $AS-B\zeta Et \sim PS_n \sim NPI-Ag^+$. Matrix: Dithranol unter Zugabe von Silbertrifluoracetat, Ionisierung durch Ag^+ .

Das größte Wiederholungssignal des Spektrums (A) ist eindeutig dem vermuteten Produkt zuzuordnen (m/z : A gem. 3074,06 ber. 3073,09; A' gem. 3178,68 ber. 3177,24). Damit ist gezeigt, daß die oben genannte Reaktion abläuft und das Produkt in relativ großer Menge entsteht, wirklich quantitative Aussagen sind allerdings anhand der MALDI-Intensitäten nicht ableitbar. Für die weiteren Signale ist die Zuordnung nicht völlig eindeutig. Es können nach Polymerisation und zwei Reaktionen viele mögliche Endgruppenkombinationen nicht ausgeschlossen werden, die sich zum Teil überlagern, zumal im betrachteten Bereich die Meßgenauigkeit mehr als eine Masseneinheit beträgt. Außerdem kommt es bei der Verwendung von Silbersalz zu Fragmentierungen in der Polystyrolkette, wodurch eine weitere Endgruppe erzeugt wird. Die wahrscheinlichsten Zuordnungen sollen daher ohne weitere Diskussion nur kurz erwähnt werden: Signal B: Kombination von Acrylat-Kette mit thermisch gestarteter Kette (Acrylat-

thermisch) und/oder Kettenbruchfragment mit NPI-Endgruppe (Fragment-NPI), Signal C: Acrylat-Fragment, Signal D: Acrylat-Acrylat (durch Kombinationsabbruch in der Polymerisation und Umsetzung zum Acrylat) und/oder thermisch-NPI, Signal E: Addition von zwei NPI-Einheiten (Acrylat-NPI-NPI).

Soll die Reaktion nur dazu dienen, das Nitroxid abzuspalten, um die thermische Stabilität des Polymers zu verbessern, und nicht zur definierten Einführung einer neuen Endgruppenfunktionalität, so ist die genaue Zuordnung der MALDI-Signale von untergeordnetem Interesse, da der Erfolg der Reaktion durch Thermoanalyse überprüft werden kann. Im Fall der vorliegenden Makromonomere ist die Abtrennung der Nitroxide ebenfalls wünschbar, wenn diese bei der Polymerisation des Makromonomers stören (s. Kap. 4.4.3).

Um den Funktionalisierungsgrad der in diesem Kapitel diskutierten Polymere abzuschätzen, ist des weiteren der Vergleich der GPC-Molmassen mit den aus NMR-Integration bestimmten Molmassen nützlich. Dazu wird das charakteristische Signal der jeweiligen Endgruppe (s. Abb. 53) als Standard genommen, und mit den aromatischen sowie den aliphatischen Protonen der Styrolkette ins Verhältnis gesetzt. Dies entspricht dem Polymerisationsgrad, wenn vollständige Funktionalisierung angenommen wird. Ist die NMR-Molmasse bedeutend größer als die aus der GPC, so ist daraus zu schließen, daß nicht alle Ketten funktionalisiert sind. Die bei diesem Verfahren vorhandene Fehlerbreite wird vor allem durch Integrationsfehler bei sehr kleinen Endgruppensignalen verursacht. Bei den hier vorliegenden Kettenlängen sind die Signale noch auswertbar, aber für mehr als eine Abschätzung bereits zu ungenau.

Aus den Daten in Tabelle 13 geht zunächst hervor, wie sich die in der GPC ermittelte Molmasse der Polymere durch die Umsetzungen verändert. In allen drei Versuchsreihen nimmt die Molmasse mit jeder Reaktion etwas zu, gleichzeitig vergrößert sich fast immer die Polydispersität. Dies ist weniger auf Verluste beim Umfällen der Polymere zurückzuführen, da die Einwaagen meist quantitativ wieder erhalten wurden. Vielmehr könnte die Änderung der Endgruppen gerade bei kleinen Molmassen Einfluß auf die Retentionszeit der Polymere in der GPC-Säule haben. Denkbar ist auch, daß vor allem bei der Umsetzung zur NPI-Endgruppe in geringem Umfang Kombination zweier Polymerketten stattfindet, wodurch die Molmasse erhöht und die Verteilung verbreitert wird.

Der Vergleich mit den aus NMR-Integralen berechneten Molmassen zeigt bei den meisten Proben eine recht gute Übereinstimmung, was auf einen hohen Funktionalisierungsgrad hinweist. Allerdings sind die Schwankungen groß. Die in der Tabelle bei den einzelnen Werten angegebenen Schwankungsbreiten beziehen sich auf die Auswertung des Endgruppensignals bezüglich der aliphatischen oder der aromatischen Protonen. Der Fehler jenes Signals selbst ist damit nicht abgeschätzt, da er in beide Berechnungen gleichermaßen eingeht. Er ist wahrscheinlich noch deutlich höher als die angegebene Breite.

Tab. 13: Veränderung der zahlenmittleren Molmasse M_n und der Polydispersität PD aus GPC-Messungen bei Umsetzungen an endfunktionalisierten Polymeren. Vergleich mit den durch ^1H -NMR-Integration berechneten Molmassen zur Abschätzung des Funktionalisierungsgrades.

<u>Nr.</u>	<u>Verbindung</u> ($\sim\text{BzEt-PS}_n\sim$)	<u>M_n(GPC)</u> [g/mol]	<u>PD</u>	<u>M_n(NMR)</u> [g/mol]
Bo248/1	HO \sim TIPNO	5000	1,11	5200-5300
Bo248/2	AS \sim TIPNO	5100	1,13	5500-5600
Bo268/1	Cl \sim TEMPO	6300	1,30	6000-6300
Bo268/2	AS \sim TEMPO	6500	1,28	9000
Bo268/3	AS \sim NPI	6700	1,31	7700-8000
Bo269/1	Cl \sim TIPNO	6100	1,13	6600-6700
Bo269/2	AS \sim TIPNO	6400	1,15	7200-7300
Bo269/3	AS \sim NPI	6700	1,20	9400

Als Resultat dieser Untersuchungen ist festzustellen, daß die Übertragung der in Kap. 4.4.1 an Alkoxyaminen durchgeführten Reaktionen auf analoge polymere Endgruppen möglich ist und bei den hier verwendeten Molmassen quantitativ abläuft. Dies kann durch NMR- und MALDI-Messungen gezeigt werden. Bei längeren Ketten wäre diese Endgruppenanalytik nicht mehr aussagekräftig, es ist aber wahrscheinlich, daß die Reaktion ebenfalls abläuft, eventuell sind längere Reaktionszeiten notwendig. Damit ist die NMRP-Methode sehr gut geeignet zur Herstellung von Polymeren mit definierten Endgruppen und hohem Funktionalisierungsgrad. Insbesondere besteht hier die Möglichkeit zur Herstellung von Makromonomeren, aber auch weitere Anwendungen, etwa in Kupplungsreaktionen, sind denkbar.

4.4.3. Polymerisation mit Alkoxyamin-Monomeren

Die in den Kapiteln 4.3.3 und 4.4.1 synthetisierten Alkoxyamin-Monomere sowie die im vorangegangenen Kapitel hergestellten Makromonomere sind in der radikalischen Polymerisation zur Synthese von Pfropfcopolymeren oder Kammpolymeren einsetzbar. Dies ist eine sehr weitläufige Thematik, und sie wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht systematisch untersucht. Mit den hergestellten Substanzen wurden aber einige Polymerisationsversuche durchgeführt, die im folgenden vorgestellt und diskutiert werden.

Bei der Verwendung der Alkoxyamin-Monomere können verschiedene Polymerstrukturen als Ziel angestrebt werden. Grundsätzlich ist in zwei Schritten vorzugehen, wobei zunächst eine radikalische Polymerisation bei moderaten Temperaturen die Hauptkette erzeugt, in der sich die Alkoxyamine als Initiatoren für die NMRP befinden und im zweiten Schritt Pfropfäste initiieren. Durch Homopolymerisation der Monomere sind demnach dichtgepfropfte (Flaschenbürsten-) Polymere erhältlich, durch Copolymerisation mit einem Standardmonomer weiter auseinanderliegende Pfropfäste bis

hin zu Strukturen mit sehr wenigen Ästen, die Blockcopolymeren ähneln.

In der Praxis treten dabei eine Reihe von Schwierigkeiten auf. Die Reaktivität der Alkoxyamin-Monomere ist wegen sterischer Hinderung durch die voluminöse Endgruppe niedriger als beim entsprechenden Standardmonomer. Es muß daher sichergestellt werden, daß das Alkoxyamin gut in die Kette eingebaut wird. Durch die in Kap. 4.4.1 aufgezeigte Möglichkeit, verschiedene polymerisierbare Funktionen an das Alkoxyamin anzuknüpfen, sind die relativen Reaktivitäten besser aufeinander abstimmbare, wobei als Anhaltspunkte die literaturbekannten Reaktivitäten^[6] von *para*-Methylstyrol, Benzylacrylat und Benzylmethacrylat für die jeweils strukturell ähnlichen Alkoxyamin-Monomere dienen können.

Ein weiteres Problem ist die Stabilität des Alkoxyamins während der ersten Polymerisation, wo es mehrere Stunden bei 50 - 70 °C gehalten wird. Kommt es zu einer Öffnung der Bindung, so wird bei einem styrolischen Comonomer nur eine Verzweigungsstelle entstehen, die Funktion aber im Prinzip erhalten bleiben. Bei anderen Comonomeren kann es zu Nebenreaktionen des freien Nitroxids kommen wie etwa der Disproportionierung mit Methacrylaten (s. Abb. 23), wodurch die Polymerisation gestört und die Alkoxyamin-Funktion vernichtet wird. Unter diesem Gesichtspunkt sind die thermisch stabileren TEMPO-Verbindungen den TIPNO-Verbindungen vorzuziehen.

Daß die Synthese von Pfropfpolymeren mit Hilfe von Alkoxyamin-Monomeren möglich ist, zeigte Hawker^[90] (vgl. Kap. 2.4, Abb. 25) mit dem styrolischen TEMPO-Alkoxyamin **33**, wobei es sich um eine Copolymerisation und Pfropfung mit Styrol handelte.

Die Homopolymerisation eines derartigen Monomers kann anhand des in dieser Arbeit erstmals synthetisierten BVPE-TEMPO **52** nachgewiesen werden. Die Reaktion von 1,3 M **52** mit 100 mM AIBN in Dioxan bei 60 °C über 8 h ergibt einen Umsatz von 67 %. Das Produkt besitzt eine Molmasse M_n von 24700 g/mol (Polystyrol-Standard, PD = 3,19). Die Übereinstimmung der Repetiereinheit mit dem eingesetzten Monomer ist im ¹H-NMR-Spektrum sehr gut zu erkennen (s. Abb. 57; vgl. Abb. 45).

Das Signal des zum Sauerstoff α -ständigen Protons bei $\delta = 4,7$ ppm ist hier als Integralstandard verwendet worden. Der Aliphatenbereich zeigt die auch von niedermolekularen PhEt-TEMPO-Derivaten bekannte Signalstruktur. Zu den 21 H dieser Gruppe kommen hier noch jeweils 3 H der Polymerkette und ein gewisser Anteil der Methylgruppen des Initiators. Auch die 4 H der Ethanbrücke bei 2,8 ppm und die aromatischen Signale (4 mal 2 H) entsprechen der eingezeichneten Struktur. Interessant ist in diesem Zusammenhang, wie deutlich die Signale mit zunehmendem Abstand von der Kette schmaler werden, dies zeigt, daß die Alkoxyaminfunktion am anderen Ende der Repetiereinheit relativ frei beweglich ist.

Einen Versuch zur Pfropfpolymerisation der Seitenäste mit Styrol zeigt Abb. 58. Die Konzentration der Alkoxyamin-Monomereinheiten liegt hier bei 60 mM, zur Reaktionsbeschleunigung wurde 1 Äq. Ac₂O hinzugegeben. Bei der Interpretation der dargestellten Molmassenverteilungskurven ist zu berücksichtigen, daß die Auswer-

tung auf einer Kalibrierung mit linearem Polystyrol beruht und daher für die entstehenden Kammpolymere zu kleine Werte liefert (s. Kap. 2.4). Unter den gewählten Reaktionsbedingungen kommt es zu einer Erhöhung der Molmasse mit dem Umsatz. Die Entstehung von kurzkettigem Polystyrol durch thermische Initiierung wird nicht beobachtet. Bei höherem Umsatz kommt es jedoch wegen des Kombinationsabbruchs des Polystyrols zur Vernetzung.

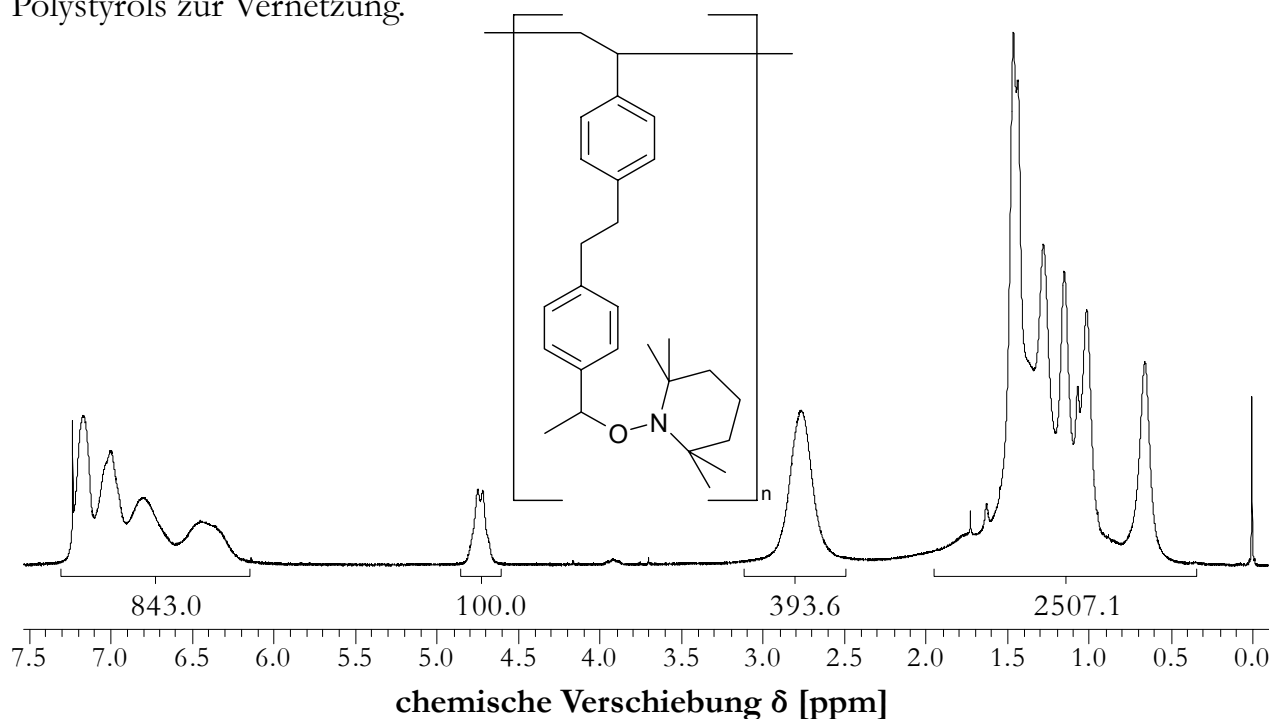


Abb. 57: ^1H -NMR-Spektrum von Poly(BVPE-TEMPO), B0207.

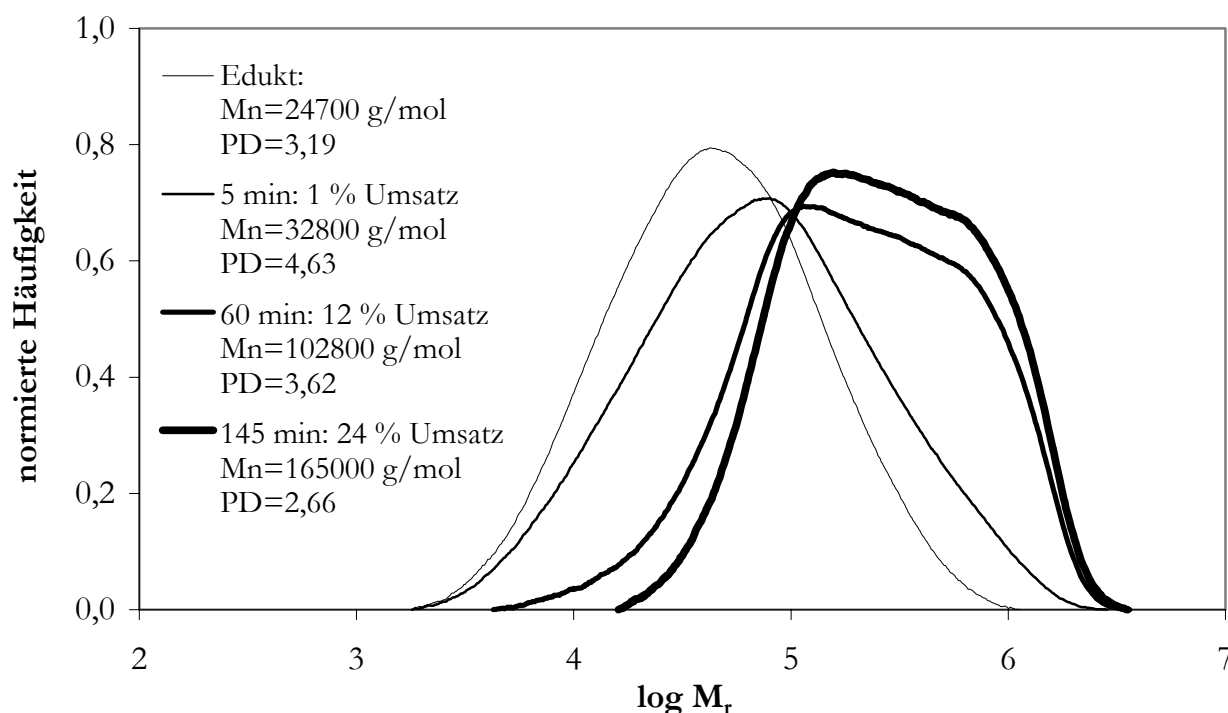


Abb. 58: Molmassenverteilungen der Styrolpolymerisation bei 110 °C in Gegenwart von Poly-(BVPE-TEMPO) und 60 mM Ac₂O, Konzentration der Alkoxyamin-Monomereinheiten: 60 mM. Proben ab 220 min sind vernetzt.

Tab. 14: Versuche zur Copolymerisation von Alkoxyamin-Monomeren.

<u>Nr.</u>	<u>AIBN</u>	<u>Lösungsmittel</u>	<u>Zeit</u>	<u>Temp.</u>	<u>Umsatz</u>	<u>M_n [g/mol]</u>	<u>PD</u>
<u>Bo172:</u>	20 mM	Dioxan	3,5 h	60 °C	vernetzt		
	BVPE-TEMPO	1 M					
	Maleinsäureanhydrid	1 M					
<u>Bo175:</u>	40 mM	-	17 h	50 °C	37 %	57400	3,76
	BVPE-TEMPO	0,7 M	→	im Ansatz: 10 mol-%			
	Styrol	6,2 M		im Polymer: 7-8 mol-% (NMR)			
<u>Bo234a:</u>	30 mM	-	<0,5 h	>60 °C			
	BVPE-TEMPO	0,08 M		keine Temp.-Kontrolle → vernetzt			
	Butylacrylat	6,7 M					
<u>Bo234b:</u>	20 mM	Dioxan	4 h	50 °C	70 %	126400	2,19
	BVPE-TEMPO	0,02 M	→	im Ansatz: 1 mol-%			
	Butylacrylat	1,8 M		im Polymer: ca. 1,7 mol-% (NMR)			
<u>Bo235:</u>	20 mM	Dioxan	5 h	55 °C	43 %	134900	2,52
	BVPE-TEMPO	0,06 M	→	im Ansatz: 1,1 mol-%			
	Methylmethacrylat	5,0 M		im Polymer: 1,9 mol-% (N-Analyse)			
<u>Bo236:</u>	20 mM	Dioxan	5 h	55 °C	37 %	130500	1,82
	AS-BzEt-TEMPO	0,07 M	→	im Ansatz: 1,4 mol-%			
	Methylmethacrylat	5,0 M		im Polymer: 0,7 mol-% (N-Analyse)			
<u>Bo262:</u>	30 mM	Dioxan	5 h	55 °C	41 %	69200	1,86
	VBz-O-BzEt-TIPNO	0,16 M	→	im Ansatz: 2,6 mol-%			
	Methylmethacrylat	5,9 M		im Polymer: 2,9 mol % (N-Analyse) ca. 2,6 mol-% (NMR)			
<u>Bo263:</u>	30 mM	Dioxan	5 h	55 °C	70 %	171900	4,09
	BVPE-TEMPO	0,12 M	→	im Ansatz: 1,9 mol-%			
	Methylmethacrylat	6,1 M		im Polymer: 2,2 mol-% (N-Analyse) ca. 2,7 mol-% (NMR)			
<u>Bo265:</u>	20 mM	Dioxan	5 h	55 °C	29 %	113000	2,27
	MAS-BzEt-TEMPO	0,14 M	→	im Ansatz: 7,1 mol-%			
	Butylacrylat	1,83 M		im Polymer: 9,0 mol-% (N-Analyse) ca. 10,9 mol-% (NMR)			
<u>Bo273:</u>	50 mM	Dioxan	3 h	50 °C	25 %	181200	2,46
	BVPE-TEMPO	0,12 M	→	im Ansatz: 1,9 mol-%			
	Methylmethacrylat	6,1 M		im Polymer: 3,5 mol-% (N-Analyse) ca. 3,9 mol-% (NMR)			

Versuche zur Copolymerisation der Alkoxyamin-Monomere zeigt Tab. 14. Durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse (Stickstoff) kann nachgewiesen werden, daß die Alkoxyamine in das Copolymer eingebaut werden.

Bei zwei Versuchen kommt es zur Vernetzung der Reaktionslösung: Im Fall der Copolymerisation von BVPE-TEMPO mit Maleinsäureanhydrid (MSA) im äquimolaren Verhältnis (Bo172) ist dies wahrscheinlich auf eine Nebenreaktion des Alkoxyamin-Stickstoffatoms mit dem reaktiven Anhydrid zurückzuführen, die zu Verzweigungsstellen führt. Bei der Polymerisation von Butylacrylat in Masse (Bo234a) kann unter den Reaktionsbedingungen die Temperatur nicht unter Kontrolle gehalten werden, und es findet eine schlagartige Polymerisation zu hohem Umsatz statt. Der durch Polymerisationswärme erzeugte Temperaturanstieg führt zur Öffnung der Alkoxyamine, die dann als Vernetzer wirken.

Die anderen Versuche ergeben lösliche polymere Produkte, die in der GPC vermessen werden können (Standard zur Auswertung: Polystyrol). Der Vergleich der Ansatzverhältnisse der Comonomere mit der Zusammensetzung im Produkt zeigt, daß die relative Reaktivität der Alkoxyamin-Monomere mit den Monomeren Styrol, MMA und BuA tendenziell mit der Reaktivität der Modellverbindungen *para*-Methylstyrol oder *para-tert*-Butylstyrol (für BVPE-TEMPO und VBz-O-BzEt-TIPNO), Benzylacrylat (für AS-BzEt-TEMPO) und Benzylmethacrylat (für MAS-BzEt-TEMPO) mit Styrol, MMA, BuA übereinstimmt. An den einzelnen Versuchen läßt sich dies folgendermaßen belegen:

1. AS-BzEt-TEMPO wird als Comonomer mit MMA weniger eingebaut, als es im Ansatzverhältnis vorhanden ist (Bo236). Dies korreliert mit den r -Werten^[6] von Benzylacrylat/MMA ($r_1 = 0,190/r_2 = 2,230$). Die Copolymerisationsgleichung (Gl. 18) ergibt mit diesen r -Werten und dem vorliegenden Ansatzverhältnis eine anfängliche Einbaurate des Benzylacrylats von 0,62 mol-%. Bei diesem Vergleich ist zu berücksichtigen, daß sich mit dem Umsatz das Verhältnis der Monomerkonzentrationen verändert. Die Tendenz der Reaktivität bleibt dabei aber erhalten.
2. Bei der Copolymerisation von BVPE-TEMPO und Styrol (Bo175) liegen die gleichen polymerisierbaren Funktionen vor. Wegen der voluminösen Gruppe am BVPE-TEMPO wird dieses Monomer weniger eingebaut, als es seinem Anteil im Ansatz entspricht. In diesem Fall führt der Vergleich mit der Modellverbindung *para*-Methylstyrol allerdings zu der Aussage, daß das substituierte Styrol geringfügig besser reagieren sollte (p-MS/S: $r_1 = 0,993/r_2 = 0,891$). Der Reaktivitätsunterschied ist hier aber so gering, daß er durch den Unterschied bezüglich der sterischen Hinderung zwischen Modellverbindung und Alkoxyamin-Monomer aufgehoben bzw. überlagert wird.
3. Bei allen anderen Copolymerisationsversuchen ist aus den r -Werten der Modells-substanzen ein größerer Einbau des jeweiligen Alkoxyamin-Monomers zu erwarten, als es dem Ansatzverhältnis entspricht. Dies wird auch durchgehend beobachtet, wobei die aus Elementaranalyse und NMR ermittelten Zusammensetzungen gut überein-

stimmen.

Für die Copolymerisation mit MMA eignet sich besonders das styrolische Monomer BVPE-TEMPO (Bo235/263/273), ebenso kann das styrolische VBz-O-BzEt-TIPNO verwendet werden (Bo262). Die Berechnung mit den bekannten r -Werten für *para-tert*-Butylstyrol/MMA ($r_1 = 0,5/r_2 = 0,44$) ergibt für ein Molverhältnis im Ansatz von 1 : 99 das anfängliche Einbauverhältnis 2,2 : 97,8.

Für den Einbau in BuA sind sowohl styrolische (Bo234b) als auch Methacryl-Alkoxyamin-Monomere (Bo265) geeignet. Auch dies stimmt mit den Reaktivitäten entsprechender Modellsubstanzen überein.

Mit den hier diskutierten Versuchen wurde gezeigt, daß die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Alkoxyamin-Monomere zur radikalischen Copolymerisation mit den verbreitetsten Monomerklassen in der Lage sind. Durch Kombination geeigneter polymerisierbarer Gruppen können hohe Einbauraten erreicht werden. Für eine Abschätzung der Reaktivität mit einem bestimmten Monomer können die Literaturdaten von Modellverbindungen des jeweiligen Alkoxyamin-Monomers herangezogen werden.

Ergebnisse der Polymerisation von Makromonomeren, die durch Polymerumsetzungen nach Kap. 4.4.2. entstanden sind, zeigt Tab. 15. Die polymerisierbare Einheit ist bei allen Verbindungen die Benzylacrylat-Endgruppe. Die Reaktionen werden bei 60 °C in Toluol mit 50 Massen-% Polymer und AIBN als Initiator durchgeführt. Aus der Molmassenverteilungskurve des Produktgemischs kann der Umsatz an Makromonomer bestimmt werden. Dazu werden die auf gleiche Fläche normierten Verteilungen von Edukt und Produkt einander angepaßt (Abb. 59). Es wird derjenige Faktor ermittelt, mit dem der linke (niedermolekulare) Ast der Eduktkurve nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadratsumme am besten an den entsprechenden Teil der Produktverteilung angeglichen werden kann. Bei Bo248b in Abb. 58 ist dies $f = 0,58$. Das ist der Bruchteil des Edukts, das im Produktgemisch unverändert vorliegt. Umgesetzt sind demnach 42 % der Makromonomere. Weil bei dieser Bestimmung von einer gleichen Reaktivität aller Kettenlängen des Monomers ausgegangen wird, besitzt der Umsatz bezogen auf die Masse oder die Kettenzahl den gleichen Wert.

Wird die angepaßte Eduktverteilung von der Verteilung des Produktgemischs subtrahiert, so kann die Molmassenverteilung des reinen Produkts erhalten werden. Weil es sich um ein Kammpolymer handelt, ist die Aussagekraft dieser Kurve, etwa zur Berechnung der Molmasse, in Zweifel zu ziehen, denn die Kalibrierung der GPC beruht auf linearem Polystyrol. Für das Kammpolymer werden damit in der GPC zu kleine Werte gemessen (vgl. Kap. 2.4, Abb. 24). In den vorliegenden Fällen ergibt die berechnete Produktverteilung für Bo241: $M_n = 40200$ g/mol, PD = 1,48 und für Bo248b: $M_n = 25200$ g/mol, PD = 1,96.

Der höchste Umsatz des Makromonomers wird mit 30 mM AIBN erreicht (Bo241), mit 20 mM AIBN ist der Umsatz viel geringer (Bo278a). Offenbar wird die Reaktion

durch sich langsam abspaltendes Nitroxid gestört. So kann durch Zugabe von Ac_2O der Umsatz gesteigert werden (Bo248b/278c). Im Fall von TEMPO-terminierten Ketten wird nach der Abspaltung mit NPI ein höherer Umsatz beobachtet (Bo278a/278b), bei TIPNO-terminierten Ketten nicht (Bo287c/278d). Allerdings besteht bei diesen Polymerisationen eine starke Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff, der aus der viskosen Reaktionslösung nur schwierig und nicht völlig reproduzierbar entfernt werden kann, so daß Schwankungen beim Umsatz auch davon herrühren können.

Tab. 15: Polymerisation von Makromonomeren bei 60 °C in Toluol. Es handelt sich um Polystyrol mit Benzylacrylat-Endgruppe. Massenverhältnis im Ansatz 50 % Polymer, 50 % Lösungsmittel. Reaktionszeit 48 h. Umsatzbestimmung durch Auswertung der Molmassenverteilungskurven.

Nr.	Ausgangsverbldg.	Initiator	M _n [g/mol]/PD		Umsatz
			Edukt	Produkt	
Bo241	Cl-BzEt-TEMPO	30 mM	7300/1,47	16800/2,58	65 %
Bo248b	HO-BzEt-TIPNO ^{a)}	20 mM	5100/1,13	7700/3,14	42 %
Bo278a	Cl-BzEt-TEMPO	20 mM	6500/1,28	7300/1,59	14 %
Bo278b	Cl-BzEt-TEMPO ^{b)}	20 mM	6700/1,31	8700/2,19	27 %
Bo278c	Cl-BzEt-TIPNO	20 mM	6400/1,15	7600/1,59	24 %
Bo278d	Cl-BzEt-TIPNO ^{b)}	20 mM	6700/1,20	7800/1,59	20 %

a) Zusatz von 1M Ac_2O .

b) vor der Polymerisation Abspaltung der Nitroxid-Endgruppe mit NPI (vgl. Kap. 4.4.2).

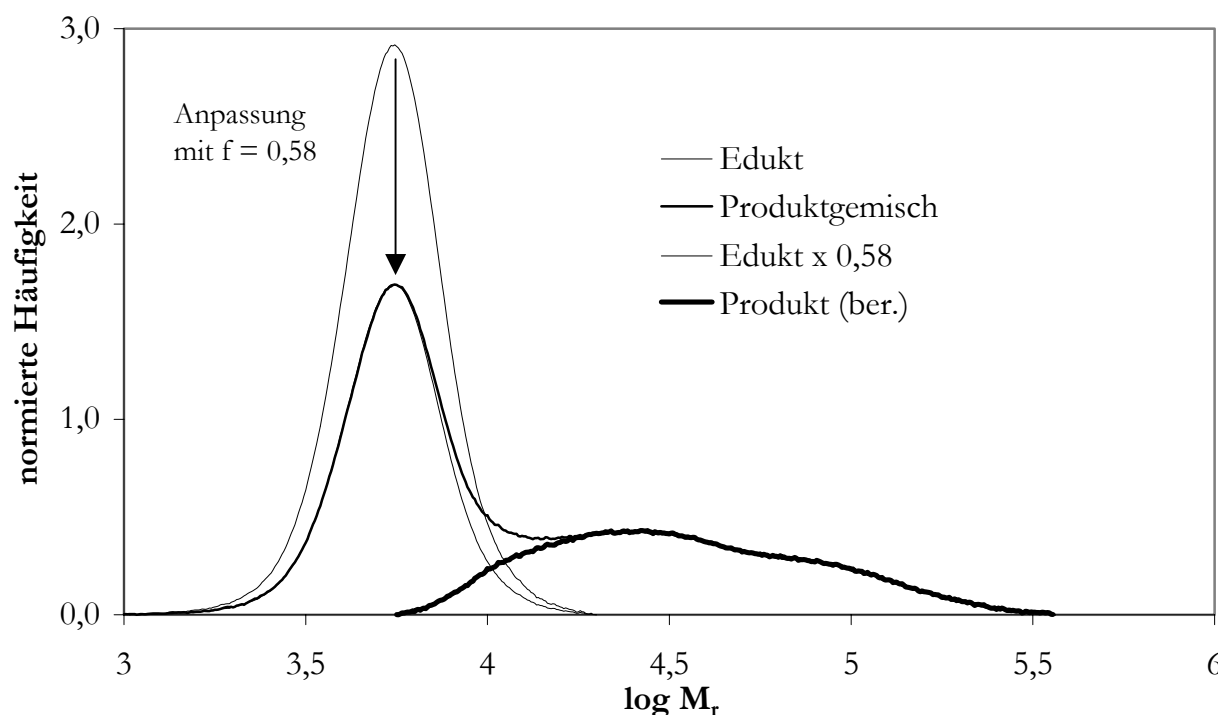


Abb. 59: Molmassenverteilungskurven von Edukt und Produktgemisch bei der Polymerisation von Makromonomer (Bo248b). Der Umsatz ist bestimmbar durch Anpassen der Edukt- an die Produktverteilung. Die Subtraktion der angepassten Eduktverteilung ergibt die Verteilungskurve des reinen Produkts.

4.5. Kontrollierte biradikalische Polymerisation

4.5.1. Untersuchung des Doppelwachstums

Die Möglichkeit, eine radikalische Polymerisation durchzuführen, bei der die wachsenden Ketten als Biradikale vorliegen, wurde bereits früh untersucht. In allen Fällen ist das Ergebnis, daß – sowohl bei der Verwendung cyclischer Initiatoren als auch bei der (vermuteten) biradikalischen Initiierung aus dem Monomer – die wachsende Kette ein Monoradikal ist. Das Biradikal wird entweder durch Umlagerungs- und Übertragungsreaktionen abgebaut oder es kommt in einem sehr frühen Stadium zur intramolekularen Terminierung, die nur zu niedermolekularen Substanzen führt.^[128-135]

Anders ist es unter den Bedingungen der kontrollierten radikalischen Polymerisation. Da zu jedem Zeitpunkt nur ein Bruchteil der insgesamt wachstumsfähigen Kettenenden als Radikal vorliegt, ist die Wahrscheinlichkeit äußerst gering, daß bei Verwendung eines bifunktionellen Initiators wie **21**, **53** oder **59** beide Funktionen an einem Molekül gleichzeitig aktiv sind. Daher können diese Moleküle über die gesamte Reaktionszeit ohne intramolekularen Abbruch mit zwei Radikalfunktionen wachsen, was die Bezeichnung „kontrollierte biradikalische Polymerisation“ rechtfertigt.

Die erste Untersuchung zu diesem Thema stammt von Catala *et al.*^[56] Der auf Di-*tert*-butylnitroxid beruhende Initiator **21** (Abb. 14) wurde bei der Polymerisation von Styrol bis zu Molmassen von 80000 g/mol eingesetzt. Eine neuere Untersuchung von Robin *et al.*^[84] nutzt das Nitroxid SG1 (Abb. 3) zur kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol, n-Butylacrylat und zur Zweischriffsynthese von Poly(styrol-*block*-butylacrylat-*block*-styrol). Allerdings wird der eingesetzte Bisinitiator nicht rein dargestellt (90 %) und die Herstellung und Identifizierung ist nicht genau beschrieben.

Mit Hilfe der in dieser Arbeit synthetisierten Bisinitiatoren Bis-TEMPO **53** und Bis-TIPNO **59** wird zunächst die kontrollierte biradikalische Polymerisation näher untersucht und im Kap. 4.5.2 zur Herstellung von ABA-Triblockcopolymeren angewendet.

Polymerisation von Styrol

Die Bisaminoxyl-Verbindungen **53** und **59** sind effektive Initiatoren für die NMRP. Abb. 60 zeigt die umsatzskalierten Molmassenverteilungskurven für die Styrolpolymerisation mit Bis-TIPNO bei sehr hoher Initiatorkonzentration. Die berechneten und gemessenen Molmassen M_n stimmen sehr gut überein. Auch bei hohem Umsatz wird ein symmetrischer Peak und eine enge Verteilung erhalten. Es ist daraus ersichtlich, daß weder oligomeres Terminierungsprodukt, noch höhermolekulares Kombinationsprodukt in analytisch festzustellendem Umfang auftreten. Auch kommt es nicht zu einer Differenzierung zwischen einfach und doppelt wachsenden Ketten.

Der exakte Nachweis, daß die Ketten wirklich in beide Richtungen wachsen, ist damit allerdings nicht erfüllt. Weil dieser Sachverhalt nicht unmittelbar einsichtig ist, soll er genauer diskutiert werden: Wenn von einer sauber präparierten Verbindung, wie es bei **53** und **59** der Fall ist, ausgegangen werden kann, so ist über die Einwaage und Molmasse des Initiators leicht die theoretische Molmasse des bei einem bestimmten

Umsatz erhaltenen Polymers zu berechnen (Gl. 19). Die Zahl der Polymerketten wird beim Bisinitiator von der Zahl der Initiatormoleküle, nicht etwa von der (doppelt so großen) Zahl der enthaltenen Nitroxid-Einheiten bestimmt. Würde also der Initiator zerfallen oder eine seiner Radikalfunktionen auf ein anderes Molekül übertragen, so daß pro Nitroxid auch eine eigene Kette vorliegt, müßte die gemessene Molmasse des Polymers nur die Hälfte der oben berechneten betragen (wegen doppelter Zahl der Ketten). Die Übereinstimmung der Molmassen im Experiment zeigt daher, daß tatsächlich die Verbindung **59** die unmittelbar initiiierende Spezies ist.

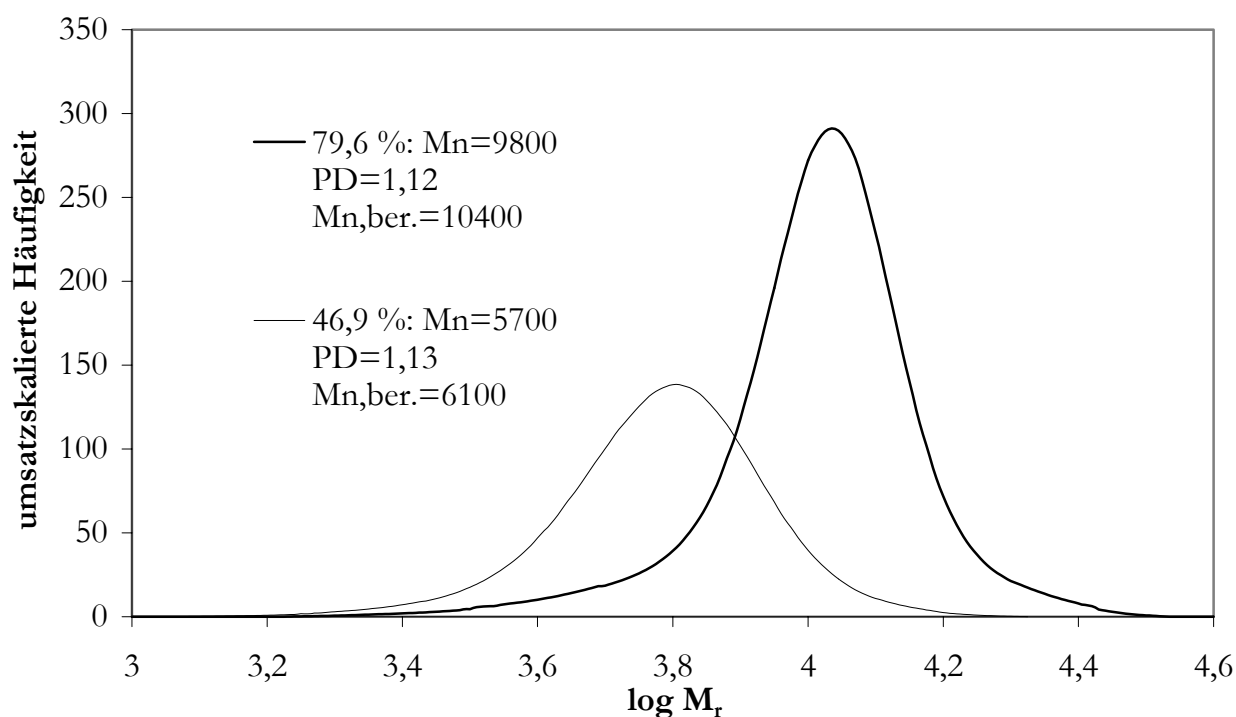
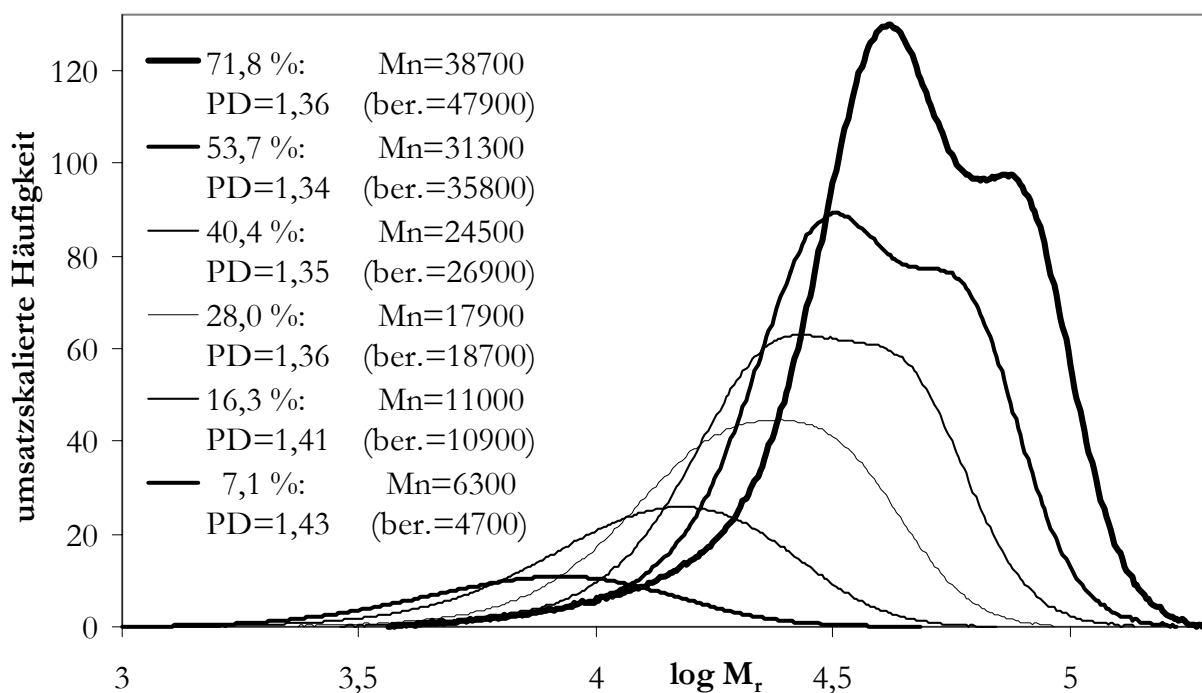


Abb. 60: Styrolpolymerisation in Masse bei 110 °C mit 73,8 mM Bis-TIPNO. Reaktionszeiten: 6 h und 24 h (Bo249).

Nun ist jedoch noch der hypothetische Fall denkbar, daß die Polymerisation mit nur einer Alkoxyaminfunktion des Bisinitiators gestartet wird, die zweite Funktion aller Moleküle aber über die gesamte Reaktionszeit nicht reagiert. In diesem Fall würde ebenfalls die korrekte Molmasse erhalten werden, und es ließe sich auch aus kinetischen Messungen kein Unterschied zum Doppelwachstum ableiten, weil die Polymerisationsgeschwindigkeit von der thermischen Selbstinitiiierung bestimmt wird und unabhängig von der Initiatormenge ist (Kap. 2.3.3). Ein solches Verhalten des Bisinitiators ist aus chemischer Sicht auszuschließen, da gerade bei der vom BVPE abgeleiteten Struktur **59** (bzw. **53**) die beiden Funktionen so weit voneinander getrennt sind, daß sie sich nicht beeinflussen sollten. Auch wurde bereits bei der Synthese der Verbindungen festgestellt, daß die zwei Funktionen unabhängig voneinander reagieren (Kap. 4.3.3).

Um auch diesen eher formalen Einwand zu widerlegen und das Kettenwachstum nach beiden Seiten vollständig zu beweisen, wird ein Experiment mit einem Gemisch aus Mono- und Bisinitiator durchgeführt:



*Abb. 61: Styrolpolymerisation in Masse bei 120 °C mit 9,1 mM PbEt-TEMPO **30** und 4,55 mM Bis-TEMPO **53**. Reaktionszeiten: 1/2/3,5/6/10/23,25 h (Bo200). M_n (GPC/ber.) in g/mol.*

Bei diesem Versuch liegen zwei Kettenspezies vor, nämlich die einfach und die zweifach wachsenden. Da die kinetischen Verhältnisse wie Nitroxid-Konzentration, Lage des Terminierungsgleichgewichts usw. im Reaktionsgemisch für alle Kettenenden gleich sind, nimmt die Kettenlänge der mit Bisinitiator erzeugten Polymere doppelt so schnell zu wie die der einseitig wachsenden. Daher wird in den Molmassenverteilungskurven (Abb. 61) mit zunehmendem Umsatz eine Bimodalität ausgebildet, und es können beide Spezies unterschieden werden. Wegen der Konzentrationsverhältnisse der Initiatoren ist eine gleiche Masse beider Produkte zu erwarten. Dies wird durch die GPC-Messung auch annähernd bestätigt, wobei berücksichtigt werden muß, daß gerade bei hohem Umsatz auch ein Anteil von Kombinations- und Terminierungsprodukten entstanden ist, die eine klare Auftrennung erschweren. Die theoretischen Molmassen bei einer solchen Mischung berechnen sich aus der Summe der Initiator Mengen, im vorliegenden Fall 13,65 mM (66700 g/mol bei 100 % Umsatz). Die berechneten und gemessenen Werte stimmen – mit der für diese Reaktionsbedingungen üblichen Abweichung bei hohem Umsatz (s. u.) – gut überein.

Das Polystyrol mit dem Starterfragment aus **53** und zwei TEMPO-Gruppen kann auch durch MALDI-TOF-Messung nachgewiesen werden (Abb. 62).

Das erwartete Produkt ist dem Hauptwiederholungssignal (A, A') eindeutig zuzuordnen. Weiterhin stimmt das Signal B mit der Masse einer Struktur aus Starterfragment von **53**, einer TEMPO-Gruppe und einem thermisch erzeugten Styrolradikal überein; es gehört also zu einseitig terminierten Ketten. Signale von Ketten mit zwei

Starterfragmenten, die aus einem Kombinationsabbruch der doppelt wachsenden Ketten resultieren würden, kommen im Spektrum nicht vor.

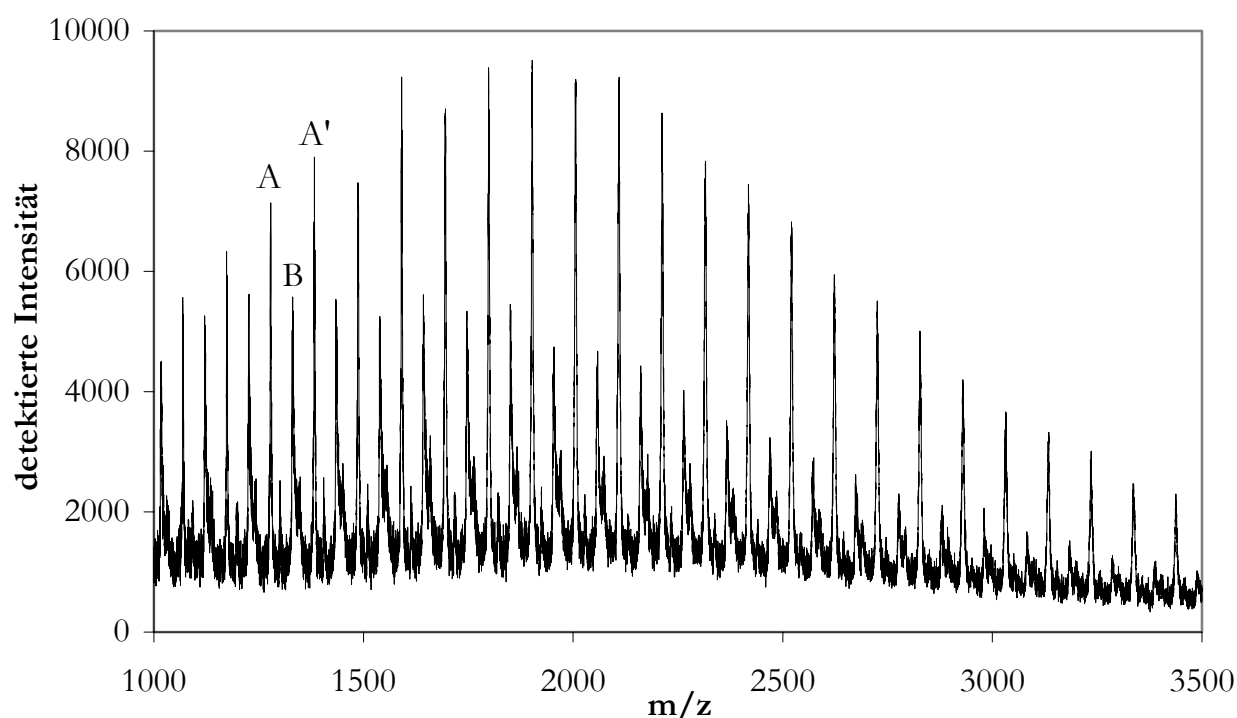


Abb. 62: MALDI-TOF-Spektrum von Bo198/1. Reaktionsbedingungen: Styrol mit 18,2 mM Bis-TEMPO, 120 °C, 1h, 6,3 % Umsatz. $M_n = 4300$, PD = 1,29. Zuordnung: Bis-TEMPO-PS- H^+ A (gem. 1278,84/ber. 1278,92), A' (gem. 1382,94/ber. 1383,07); TEMPO-BVPE-PS- H^+ (Abbruch durch thermische erzeugte Kette) B (gem. 1331,03/ber. 1330,98). Matrix Dihydroxybenzoesäure.

Auch in diesem Fall kann von der relativen Größe der Signale zueinander kein Rückschluß auf das Zahlen- oder Massenverhältnis der zugehörigen Spezies gezogen werden.

In weiteren Versuchen wird die Styrolpolymerisation mit **53** und **59** bis zu hohen Umsätzen und Molmassen untersucht. In Abb. 63 sind die Ergebnisse hinsichtlich Molmassenentwicklung und Polydispersität bei der Styrolpolymerisation (120 °C) von Bis-TEMPO und dem unimolekularen Initiator PhEt-TEMPO verglichen. Es zeigen sich bei den jeweiligen Konzentrationen kaum Unterschiede, allenfalls läßt sich bei höheren Umsätzen die Tendenz zu etwas erhöhten Molmassen bei Bis-TEMPO und eventuell auch eine etwas höhere Polydispersität feststellen.

Die Abweichung von der berechneten Molmasse nimmt bei diesen Versuchen mit Verringerung der Initiatorkonzentration zu, da der relative Anteil der zusätzlichen (durch thermische Initiierung erzeugten) Ketten immer größer wird. Allein durch thermische Polymerisation entstehen bei dieser Temperatur Molmassen von etwa 220000 g/mol.

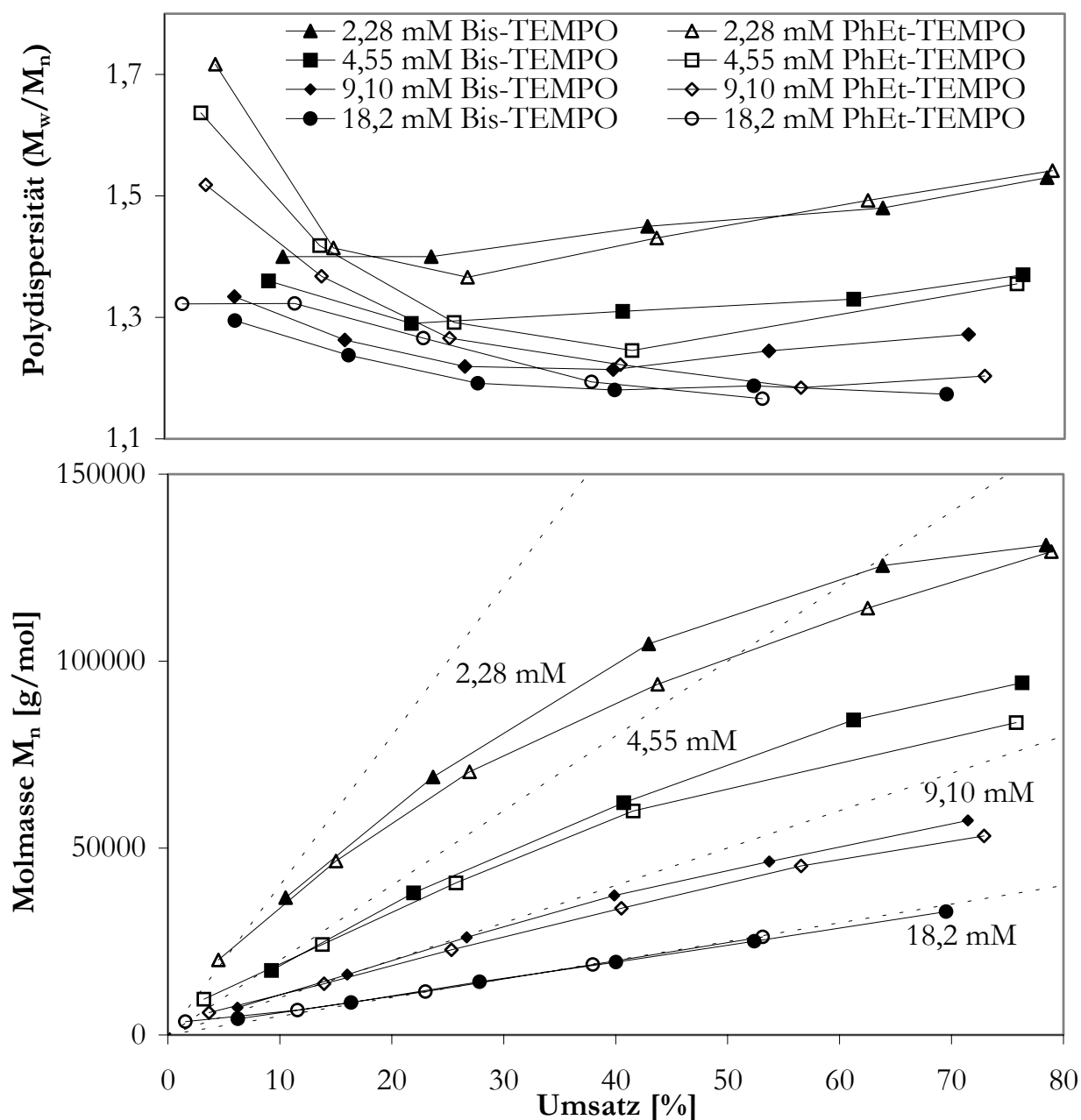


Abb. 63: Styrolpolymerisation in Masse bei 120 °C mit Bis-TEMPO und PhEt-TEMPO in Konzentrationen von 2,28-18,2 mM. Entwicklung der Polydispersität und der Molmasse mit dem Umsatz, Vergleich mit berechneter Molmasse (gestrichelte Linien). Versuche Bo179-181/197-199/258/259.

Der Anteil der thermischen Initiierung lässt sich bei gegebener Initiatorkonzentration durch verschiedene Mittel absenken. Im folgenden werden Versuche mit Bis-TEMPO und Bis-TIPNO bei einer Initiatorkonzentration von 4,55 mM betrachtet. Diese Konzentration entspricht einer theoretischen Molmasse $M_{n,ber.} = 200000 \text{ g/mol}$ bei 100 % Umsatz. Zunächst ist in Abb. 64 das Umsatz-Zeit-Verhalten bei den verschiedenen Reaktionsbedingungen aufgetragen.

Die Polymerisationen mit TIPNO verlaufen unter sonst gleichen Bedingungen stets schneller als die mit TEMPO (vgl. Kap. 4.3.1). Durch Zusatz von Essigsäureanhydrid

(Ac₂O) lassen sich alle Reaktionen deutlich beschleunigen. Das Absenken der Reaktionstemperatur um 10 °C führt bei allen vergleichbaren Reaktionen zu einer Verringerung der anfänglichen Polymerisationsgeschwindigkeit um einen Faktor von etwa 10.

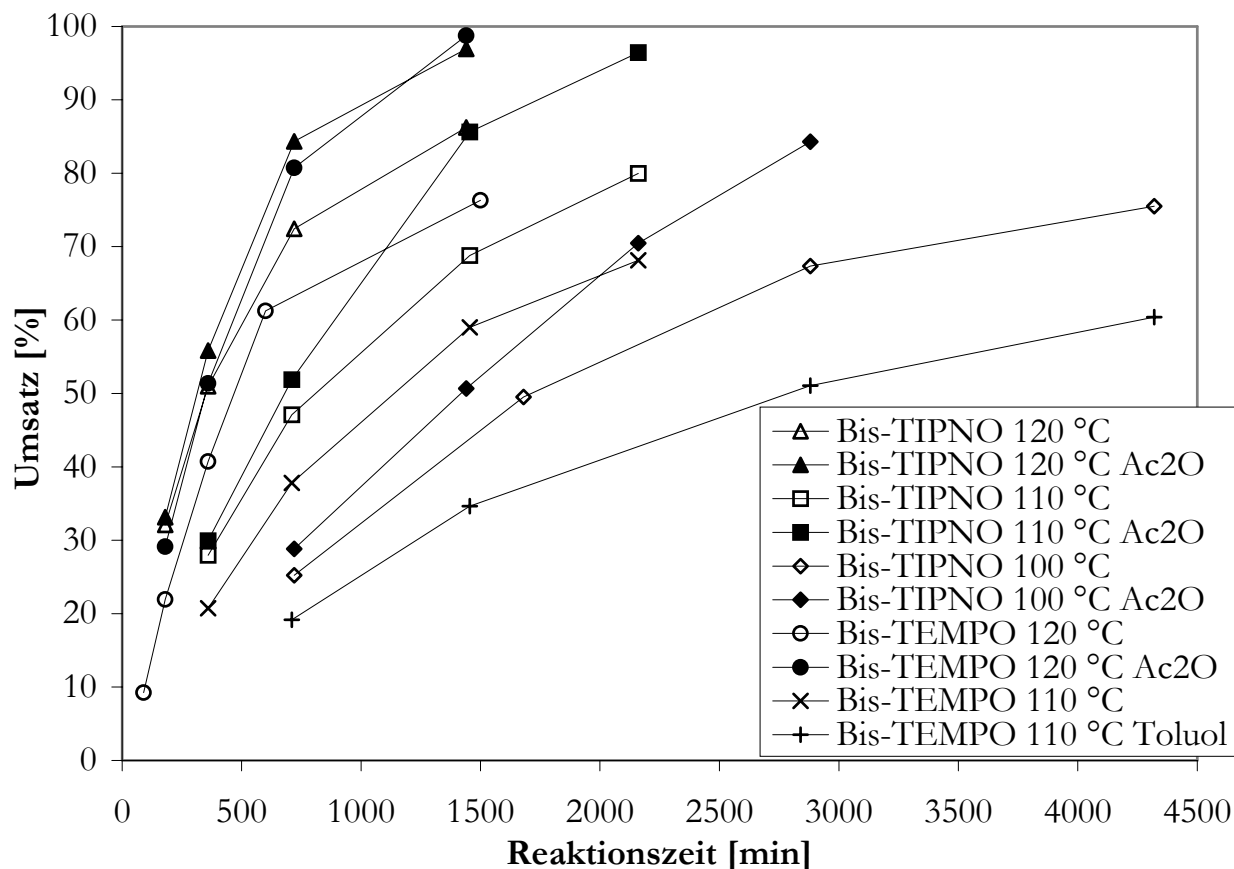


Abb. 64: Umsatz-Zeit-Kurven für die Styrolpolymerisation in Masse mit 4,55 mM Bis-TEMPO bzw. Bis-TIPNO bei verschiedenen Temperaturen und Zusatz von Essigsäureanhydrid (9,1 mM) sowie Toluol (50 Vol-%). Versuche Bo220-228/258.

Die Abnahme der Geschwindigkeit bei hohen Umsätzen fällt bei TIPNO geringer aus als bei TEMPO und bei beiden Nitroxiden in Anwesenheit von Ac₂O geringer als ohne, wobei die Auswirkungen bei TEMPO größer sind. Diese Phänomene sind mit der Reduzierung der Konzentration des freien Nitroxids zu erklären, einerseits reagiert Ac₂O mit überschüssigem TEMPO oder TIPNO, andererseits zerfällt freies TIPNO auch ohne Zusatz, im Gegensatz zum stabileren TEMPO.

Die geringste Geschwindigkeit wird bei der Polymerisation in Toluol (50 Vol-%) beobachtet, da hier wegen der kleineren Monomerkonzentration sowohl die Wachstumsreaktion (Gl. 3) als auch die thermische Selbstinitiierung langsamer ablaufen.

In Abb. 65 sind die Molmassen und Polydispersitäten dieser Versuche gegen den Umsatz aufgetragen: Die Ergebnisse zeigen, daß bei allen Versuchen kontrolliertes Kettenwachstum bis zu hohen Umsätzen vorliegt. Im Detail gibt es allerdings deutliche Unterschiede, die im folgenden hinsichtlich der Kontrolle der Polymerisation diskutiert werden.

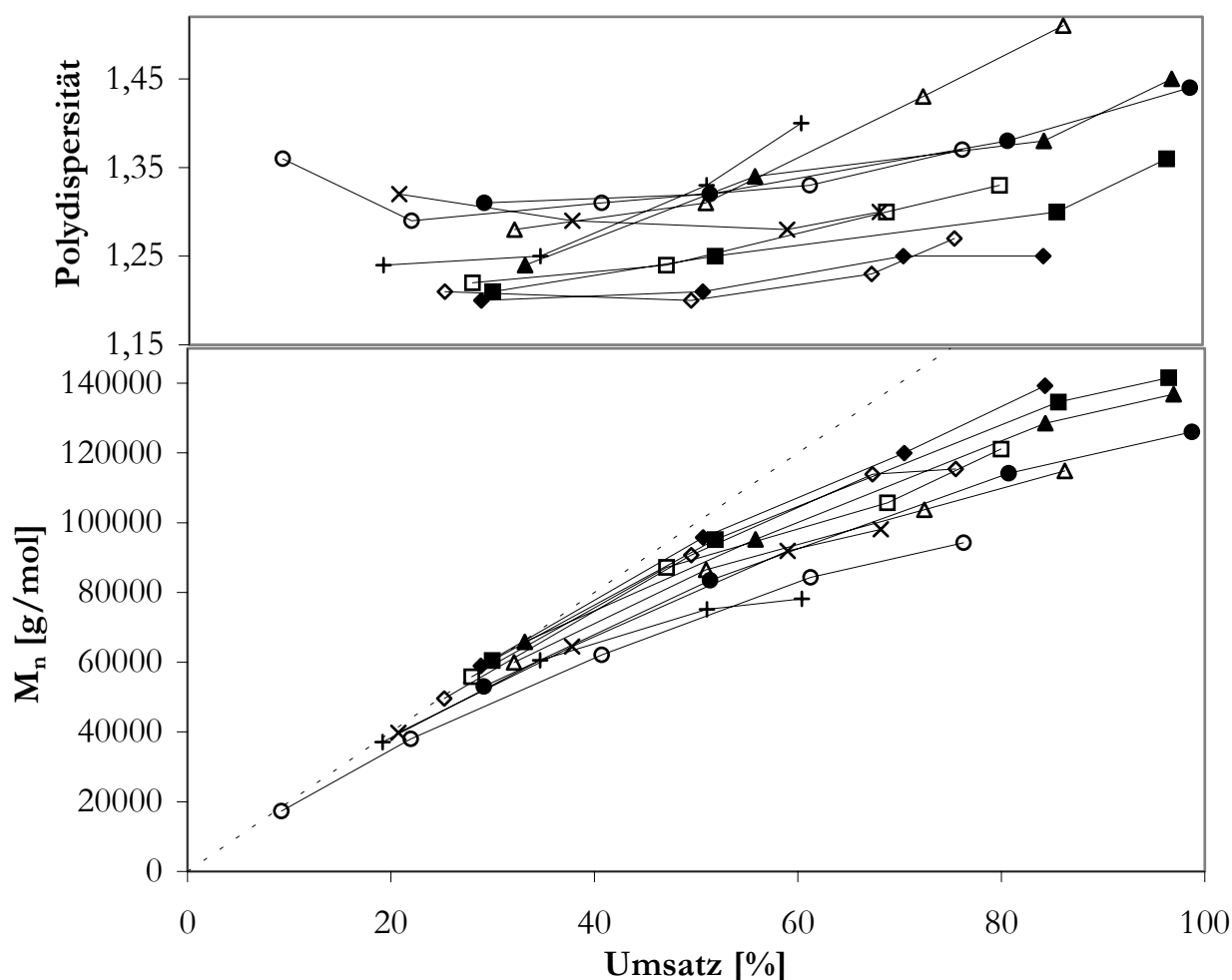


Abb. 65: Entwicklung der Molmassen und Polydispersitäten bei den Reaktionen nach Abb. 64, Versuchsdaten s. dort, Legende s. Abb. 66. Die gestrichelte Linie gibt die theoretische Molmasse für 4,55 mM an.

Als Kriterium für besonders vorteilhafte Versuchsbedingungen kann eine niedrige Polydispersität und die Nähe zur theoretischen Molmasse gelten. Die Zahl der zusätzlichen Ketten sollte bei der NMRP möglichst gering sein, um Kettenabbrüche zu vermeiden und definierte Endgruppen zu erreichen (vgl. Kap. 4.4.2). Die zusätzlichen Ketten sind der Anteil der Kettenkonzentration c_{real} , der über der eingesetzten Initiatorkonzentration c_0 liegt:

$$\text{zusätzliche Ketten [\%]} = 100 \% \cdot (c_{\text{real}} - c_0) / c_0 \quad (\text{Gl. 37})$$

c_{real} ist aus der GPC-Molmasse $M_{n,\text{GPC}}$ und den Versuchsdaten für jeden Probenumsatz zu errechnen. Am einfachsten ist die direkte Berechnung der zusätzlichen Ketten mit der jeweiligen theoretischen Molmasse $M_{n,\text{ber.}}$ der Probe:

$$\text{zusätzliche Ketten [\%]} = (M_{n,\text{GPC}} / M_{n,\text{ber.}} - 1) \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 38})$$

Durch die Berechnung der zusätzlichen Ketten (s. Abb. 66) lassen sich die Ergebnisse von Abb. 65 bezüglich der Nähe der gemessenen zur theoretischen Molmasse besser visualisieren. Aus den Auftragungen ist ersichtlich, daß mit Absenken der Temperatur von 120 auf 110 °C bei TEMPO und von 120 auf 100 °C bei TIPNO die Zahl der zusätzlichen Ketten und die Polydispersität abnehmen. Der Zusatz von Ac_2O bewirkt

ebenfalls in allen Fällen eine relative Verringerung der zusätzlichen Ketten, bei der Polydispersität ist dieser Einfluß erst ab Umsätzen über 70 % signifikant erkennbar. Bei allen Versuchen führt die Verwendung von TIPNO zu weniger zusätzlichen Ketten als TEMPO unter gleichen Bedingungen. Die Polydispersität ist hingegen bei 120 °C mit TEMPO niedriger als mit TIPNO, und bei 120 °C/Ac₂O und bei 110 °C etwa gleich. Die Verdünnung der Reaktionslösung mit Toluol erweist sich schon ab moderaten Umsätzen als ungünstig.

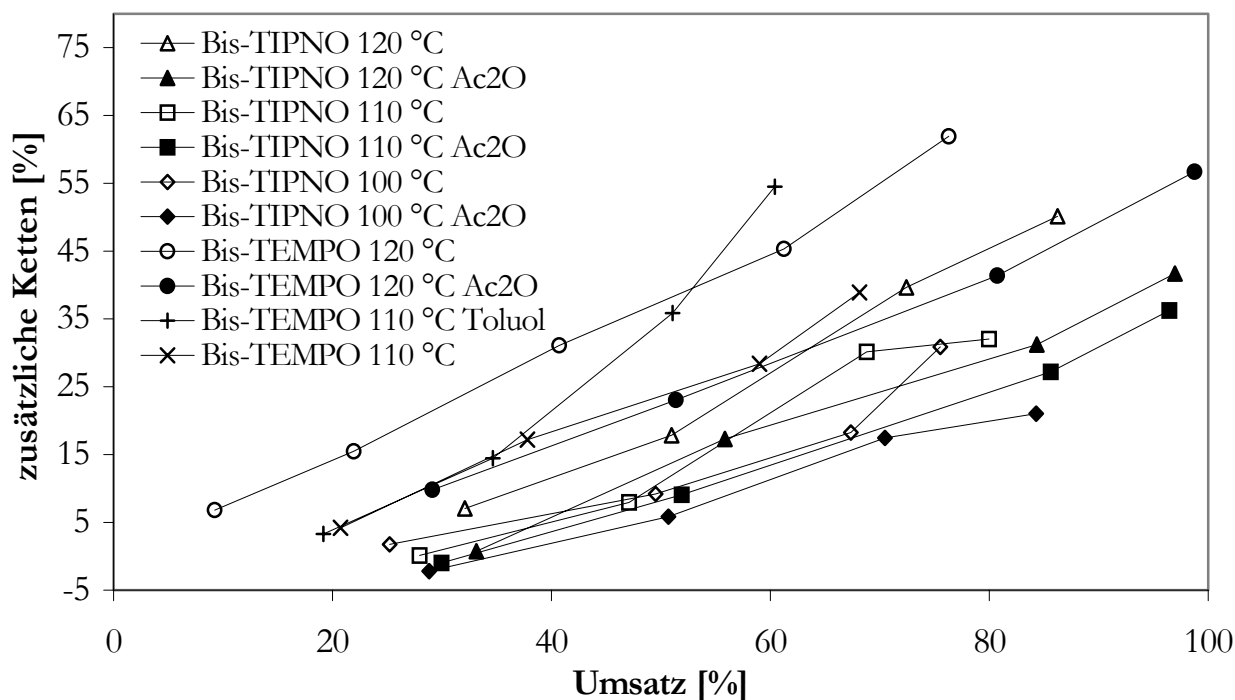


Abb. 66: Anteil der zusätzlichen Ketten bei der Styrolpolymerisation nach Abb. 64/65, Berechnung nach Gl. 38.

Insgesamt werden die besten Ergebnisse, sowohl bei Polydispersität als auch bei der Molmasse, durch Verwendung von TIPNO bei 100 °C mit Ac₂O erhalten. Die Reaktion zu sehr hohen Umsätzen dauert dann zwar zwei Tage (s. Abb. 64), aber bezüglich der oben genannten Kriterien ist diese Reaktionsführung bei weitem einer Reaktion mit TEMPO bei 120 °C ohne Zusatz überlegen. Während im ersten Fall bei 80 % Umsatz etwa 20 % zusätzliche Ketten vorliegen, sind es im zweiten 65 %, der Unterschied ist also enorm. Diese Zahlen gelten natürlich nur für die hier gewählte Initiatorkonzentration, aber die Tendenz ist auf alle anderen Konzentrationen übertragbar.

Die Untersuchung von Bis-TEMPO und Bis-TIPNO in der Polymerisation von Styrol ergibt, daß mit beiden Initiatoren eine kontrollierte biradikalische Polymerisation möglich ist, wobei das Wachstum der Ketten nach beiden Seiten explizit bewiesen werden kann. Die Kontrolle der Polymerisation läßt sich durch Senken der Temperatur und Zugabe von Essigsäureanhydrid steigern; im allgemeinen führt TIPNO gegenüber TEMPO zu besserer Kontrolle und höheren Reaktionsgeschwindigkeiten.

Polymerisation von Butylacrylat

Ein weiterer Vorteil der Verwendung von TIPNO in der NMRP ist die Möglichkeit zur Homopolymerisation von Acrylaten. Daher kann mit dem Initiator Bis-TIPNO eine kontrollierte biradikalische Polymerisation von Acrylaten durchgeführt werden. Die Reaktion wird in dieser Arbeit am Beispiel von n-Butylacrylat untersucht.

Der Nachweis des biradikalischen Wachstums kann analog zur Styrolpolymerisation geführt werden (s. o.). Abb. 67a (Bo186) zeigt die umsatzskalierten Molmassenverteilungen einer Polymerisation von Butylacrylat mit Bis-TIPNO bei zwei Umsätzen, dabei ist das Wachstum der Ketten deutlich zu sehen (zur Argumentation vgl. auch Kap. 4.2, Abb. 33 und Abb. 60). Der Versuch mit einem Gemisch von Mono- und Bisinitiator (Bo188) ergibt ebenfalls die sich mit steigendem Umsatz ausprägende Bimodalität, wie sie für das simultane Wachstum zweier Kettenspezies zu erwarten ist.

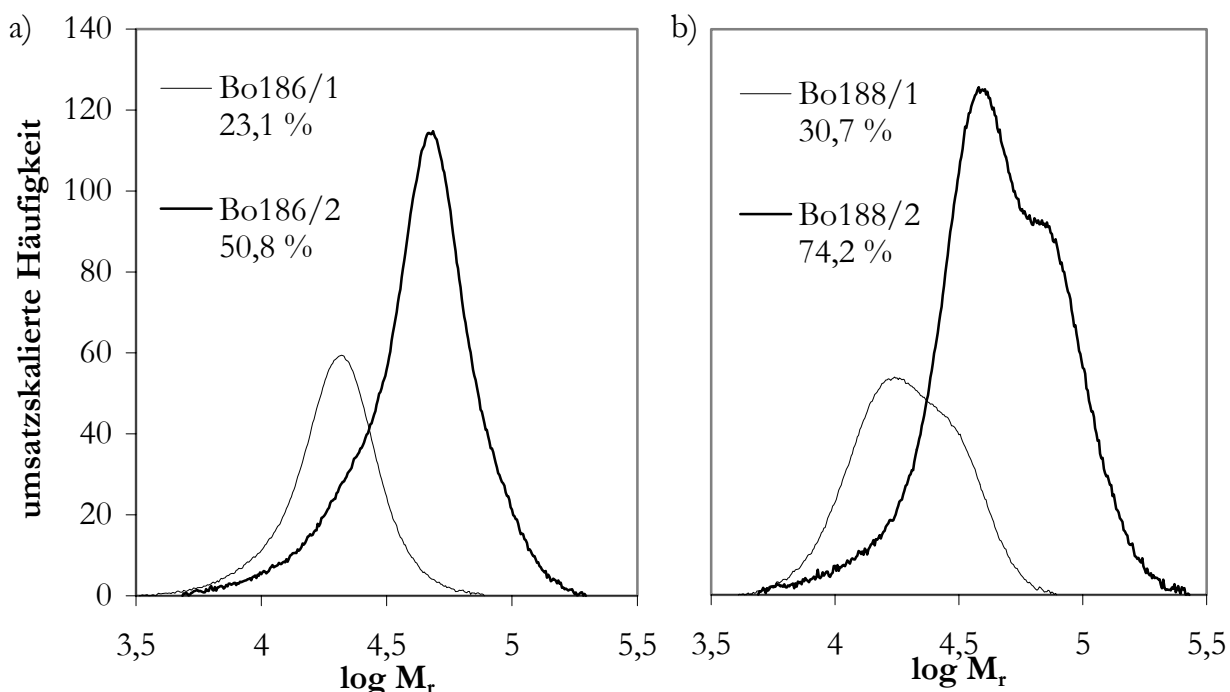


Abb. 67: Umsatzskalierte Molmassenverteilungen der kontrollierten biradikalischen Polymerisation von n-Butylacrylat. a) Bo186: Bis-TIPNO. b) Bo188: Bis-TIPNO/PhEt-TIPNO 1/2 (vgl. Abb. 61). Versuchsdaten siehe Tab. 16.

In Tab. 16 sind die Ergebnisse der Polymerisation von Butylacrylat mit Bis-TIPNO – und für Vergleichszwecke PhEt-TIPNO – als Initiator zusammengefaßt. Die Synthese von Polybutylacrylat ist mit einigen praktischen Schwierigkeiten verbunden. Das Polymer ist eine zähe Flüssigkeit und läßt sich daher nicht durch Filtration abtrennen, was die Umsatzbestimmung erschwert. Noch gravierender ist die Tatsache, daß es unter Umständen in Methanol (aber auch in Petrolether) nicht vollständig ausfällt. Dies geschieht vor allem, wenn noch größere Monomeranteile vorhanden sind, also bei niedrigen Umsätzen. In Lösung bleiben hauptsächlich die kurzkettigen Bestandteile.

Alternativ lässt sich das Polymer auch durch Eindampfen des Monomers aus der Reaktionslösung gewinnen, das ist jedoch nur mit kleinen Probenmengen praktikabel. Die Versuche in Tab. 16 sind nach der Art der Produktpräparation unterschieden. Bei den durch Eindampfen erhaltenen Proben stimmen berechnete und gemessene Molmasse gut überein, die Polydispersitäten sind dagegen etwas höher als bei den ausgefällten Polymeren. Diese Proben erreichen sehr niedrige Polydispersitäten, aber die gemessenen Molmassen sind deutlich höher als nach der Berechnung, und zwar vor allem bei kleinen Umsätzen (vgl. z. B. Bo185). Hier summieren sich die Fehler aus den zu kleinen Werten der Umsatzbestimmung und aus der Löslichkeit kurzer Ketten, was den Zahlenmittelwert M_n stark beeinflusst, auch wenn der Massenanteil eher gering ist.

*Tab. 16: Substanzpolymerisation von n-Butylacrylat bei 123 °C mit den Initiatoren Bis-TIPNO **59** bzw. PhEt-TIPNO **46** unter Zusatz von freiem TIPNO. GPC-Standard Polystyrol.*

Nr.	Initiator	TIPNO	Zeit	Präparation	Umsatz	$M_{n, \text{GPC}}$	PD	$M_{n, \text{ber.}}$
Bo	c [mM]	[mol-%]/[mM]	[min]	des Produkts		[g/mol]		[g/mol]
185/1	9,0 46	5 % /0,5	405	Ausfällen	8,2 %	31600	1,16	8200
185/2			735		20,0 %	47900	1,13	20000
185/3			1440		77,2 %	94200	1,28	77200
186/1	12,4 59	10 % /1,2	520	Eindampfen	23,1 %	17700	1,20	16700
186/2			1440		50,8 %	36100	1,34	36700
187/1	12,4 46	5 % /0,6	520	Eindampfen	50,8 %	43900	1,22	36700
188/1	{ 6,2 59 }	6,7 % /1,2	520	Eindampfen	30,7 %	17500	1,26	14800
188/2			1440		74,2 %	38600	1,42	35800
191/1	9 59	10 % /0,9	735	Ausfällen	12,7 %	29400	1,14	12700
191/2			1440		35,2 %	55200	1,16	35200
232/1	12,4 59	10 % /1,2	1005	Ausfällen	49,5 %	56700	1,24	35900
243/1	18,5 59	6 % /1,1	930	Ausfällen	30,3 %	31600	1,19	14700
243/2	12,3 59	6 % /0,7			58,4 %	48300	1,23	42700
243/3	9,2 59	6 % /0,6			76,7 %	75500	1,54	75000
276/1	90 59	8,5 % /7,7	960	Eindampfen	59,9 %	6600	1,27	6000
276/2	45 59	8,5 % /3,8			53,3 %	10700	1,37	10700
276/3	22,5 59	8,5 % /1,9			53,0 %	21600	1,32	21200
276/4	11,3 59	8,5 % /1,0			61,8 %	46500	1,35	49500
276/5	5,6 59	8,5 % /0,5			83,5 %	97300	2,34	133700

Ein weiterer Unterschied bei der Polymerisation von Acrylaten im Vergleich zu Styrol ist die Notwendigkeit, der Reaktionslösung zusätzlich zum Alkoxyamin noch einen kleinen Anteil freies Nitroxid zuzusetzen. Ohne dies ist in der Anfangsphase der Poly-

merisation wegen der extrem hohen Wachstumsgeschwindigkeit (k_p , Gl. 3) der Acrylate keine Kontrolle des Kettenwachstums gegeben (vgl. Kap. 2.3.3). Nach Hawker *et al.*^[32] ist das Optimum 5 mol-% Nitroxid bezogen auf die Initiatorkonzentration. Gleichzeitig wird durch die Höhe dieser Zugabe ein enormer Einfluß auf die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit ausgeübt. Sie wird vor allem mit den ersten Anteilen (bis zu 10 mol-%) besonders stark abgesenkt.

Für die biradikalische Initiierung stellt sich die Frage, ob der Nitroxid-Zusatz auf Initiatormoleküle oder initiiierende Gruppen bezogen werden sollte. Robin *et al.*^[84] geben bei ihrem Versuch 10 mol-% SG1, also 5 % pro Gruppe, hinzu. Bei der Diskussion der Menge zugesetzten Nitroxids ist auch noch die Ungenauigkeit der Dosierung zu berücksichtigen, da es sich nur um geringe Massen des flüssigen Nitroxids handelt. Bei den Versuchen in Tab. 16 sind die Proben von 185-232 sowie 243 und 276 jeweils aus einer gemeinsamen Ansatzlösung mit Initiator und Nitroxid in konstantem Verhältnis hervorgegangen, so daß innerhalb dieser Reihen ein genauerer Vergleich gewährleistet ist.

Es zeigt sich bei den Versuchen, daß nicht nur der relative Anteil, sondern auch die absolute Konzentration des zugesetzten Nitroxids einen großen Einfluß auf das Ergebnis hinsichtlich Ausbeute und Polydispersität hat. Hawker *et al.*^[32] untersuchten die Zugabe vermutlich nur bei einer Initiatorkonzentration, die nicht explizit angegeben wird. Nach den hier vorliegenden Ergebnissen läßt sich eine für jede Initiatorkonzentration optimale zusätzliche Nitroxidmenge weder als Absolutkonzentration noch als relativer Anteil allgemeingültig bestimmen. Sie muß entweder durch eine Versuchsreihe für die jeweilige Initiatorkonzentration eigens optimiert werden, oder sie kann durch Berechnung herausgefunden werden, wenn eine Modellierung der Polymerisation vorliegt, wobei der Zerfall des freien Nitroxids eine wesentliche Einflußgröße darstellt.

Aus Tab. 16 können für den Initiator Bis-TIPNO über die erzielte Polydispersität und den Vergleich der erhaltenen mit den berechneten Molmassen als Anhaltspunkte abgeleitet werden, daß eine Mindestkonzentration von 0,7 mM Nitroxid vorhanden sein sollte und daß ansonsten maximal 6 mol-% freies Nitroxid ausreichend ist (vgl. Bo243/276).

Das Umsatz-Zeit-Verhalten der Polymerisation soll aufgrund der oben erwähnten Ungenauigkeiten bei der Umsatzbestimmung und wegen des Einflusses des zugesetzten Nitroxids nicht detaillierter diskutiert werden. Für die Synthese von Polybutylacrylat als Makroinitiator zur Herstellung von Blockcopolymeren (s. Kap. 4.5.2) ist es sinnvoll, Umsätze von 60 bis 85 % anzustreben.

Die Verwendung des Initiators Bis-TIPNO ermöglicht es, unter den Bedingungen der NMRP Polystyrol und Polybutylacrylat herzustellen, die als doppelseitige Makroinitiatoren für die Triblockcopolymersynthese eingesetzt werden können.

4.5.2. Zweischristsynthese von ABA-Triblockcopolymeren

Einer der interessantesten Aspekte der NMRP ist die Möglichkeit der Synthese von Blockcopolymeren. So können Nitroxid-terminierte polymere Produkte als Makroinitiatoren für die Polymerisation eines anderen Monomers eingesetzt werden. Bei den mit Bisinitiatoren hergestellten beidseitig terminierten Polymeren findet dieses Wachstum an beiden Enden des Ausgangspolymers statt, so daß mit zwei Polymerisationsschritten die Synthese von Triblockcopolymeren des Typs Poly(a-*block*-b-*block*-a) erreicht wird.

Die Ausdehnung von mit PhEt-TIPNO hergestelltem Polybutylacrylat zu Poly(butylacrylat-*block*-styrol) wurde bereits von Hawker *et al.*^[32] eingehend untersucht. Die Synthese eines Triblocks Poly(styrol-*block*-butylacrylat-*block*-styrol) durch Zweischristsynthese wurde von Robin *et al.*^[84] mit Hilfe des SG1-basierten Bisinitiators (s. o.) durchgeführt.

In der vorliegenden Arbeit wird diese Reaktion ausgehend von den in Kap. 4.5.1 mit Bis-TIPNO hergestellten Polybutylacrylaten zur Triblocksynthese eingesetzt. Die Daten zur Charakterisierung der erhaltenen Produkte sind in Tab. 17 zusammengefaßt.

*Tab. 17: Charakterisierung von Poly(styrol-*block*-butylacrylat-*block*-styrol), das durch Polymerisation mit Bis-TIPNO-Polybutylacrylat-Makroinitiatoren hergestellt wurde (s. Tab. 16). Versuchsdaten s. Anhang, Glastemperatur aus DSC (10 K/min), GPC-Auswertung mit Polystyrol-Standard.*

Nr.	Edukt		Produkt		Anteil BuA		T _{g1}	T _{g2}
	M _n	PD	M _n	PD	(aus Umsatz)	(aus O-Best.)		
Bo	[g/mol]		[g/mol]		[Massen-%]	[Massen-%]	[°C]	[°C]
213	17700	1,20	51400	1,36	29,7 %	28,4 %	(-53,2)	65,5
214/1	36100	1,34	57300	1,47	53,3 %	48,8 %	-38,3	94,6
214/2	36100	1,34	70900	1,47	39,5 %	37,4 %	-38,8	96,3
214/3	36100	1,34	80200	1,53	31,9 %	30,1 %	-42,1	101,5
215	29400	1,14	103600	1,48	18,5 %	18,8 %	-29,3	97,2
216	55200	1,16	123900	1,44	35,9 %	35,2 %	-45,5	103,4

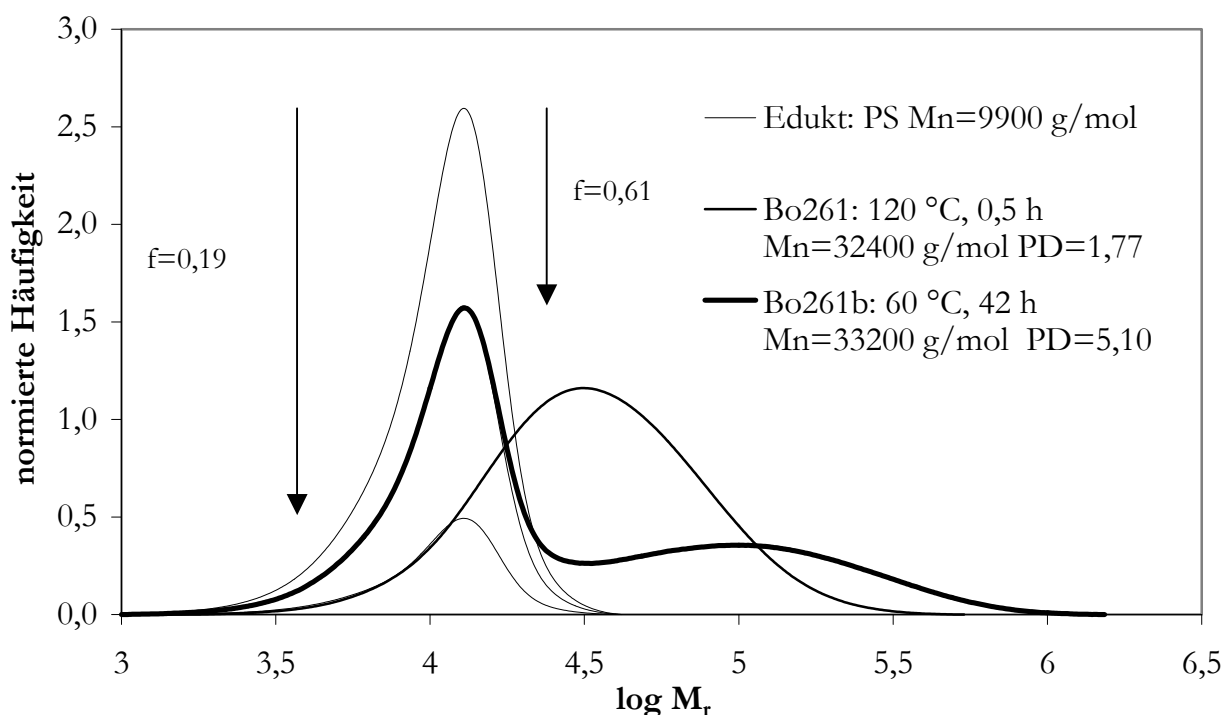
Eine besondere Eigenschaft von Blockcopolymeren stellt ihr Phasenverhalten dar (vgl. Kap. 4.2). Das Vorhandensein zweier Glasübergangstemperaturen (T_g) gibt dabei einen Hinweis für das Auftreten von Mikrophasenseparation bei einer Probe. Mikrophasenseparierte Triblockcopolymere mit der hier vorliegenden Abfolge von hochschmelzenden äußeren Blöcken und einem weichen Innenblock können die Eigenschaften von thermoplastischen Elastomeren zeigen.

In Tab. 17 findet sich bei den Proben Bo214/216 eine Aufspaltung der T_g in die für das jeweilige Homopolymer zu erwartenden Werte. Bei einer kleineren Blocklänge des Polybutylacrylats (Bo213) wird die T_g einer Mischphase gefunden sowie ein sehr schwaches Signal für reines Polybutylacrylat. Die Molmasse von etwa 30000 g/mol bei Bo215 stellt eine Grenze dar, bei der die Phasenseparation fast erreicht wird.

Die kontrollierte radikalische Polymerisation mit einem Bisinitiator ist demnach eine geeignete Methode zur Synthese von Block- und Triblockcopolymeren.

Für die Polymerisation von Methacrylaten ist die NMRP wie erwähnt (Kap. 2.3.4) nicht einsetzbar. Dennoch lassen sich die hier hergestellten beidseitig TIPNO-terminierten Makroinitiatoren auf Basis von Polystyrol (PS) und Polybutylacrylat (PBuA) zur Synthese von Poly(methylmethacrylat-*block*-styrol-*block*-methylmethacrylat) und Poly(methylmethacrylat-*block*-butylacrylat-*block*-methylmethacrylat) in einer radikalischen Polymerisation nutzen. Das erhaltene Produkt hat zwar, verglichen mit kontrolliert hergestelltem Triblockcopolymer, eine erhöhte Polydispersität, es kann aber gezeigt werden, daß unter Umständen ein nahezu vollständiger Einbau des Makroinitiators erfolgt.

Die Ergebnisse der Versuche zeigt Tab. 18. Zur leichteren Diskussion der Reaktion und der Umsatzauswertung sind auch dazugehörige Molmassenverteilungskurven (Abb. 68 und 69) dargestellt.



*Abb. 68: Molmassenverteilungskurven aus der UV-Detektion bei der Synthese von Poly(MMA-*block*-S-*block*-MMA). Es wird dabei nur der Polystyrol-Anteil in den Ketten detektiert, aber bei der Molmasse der Gesamtkette angezeigt.*

Die Versuche wurden bei sehr verschiedenen Temperaturen (60 - 125 °C) mit und ohne Zusatz von Essigsäureanhydrid (Ac_2O) durchgeführt. Wie die Daten zeigen, können hohe Molmassen auch der MMA-Blöcke und hohe MMA-Anteile im Polymer erreicht werden. Sowohl beim Poly(MMA-*b*-S-*b*-MMA) mit höherer PS-Molmasse (Bo266), als auch bei den Poly(MMA-*b*-BuA-*b*-MMA) (Bo267) werden die Glastemperaturen der Homopolymere gefunden, was auf Phasenseparation hinweist. Hingegen wird ausgehend von einem PS-Makroinitiator kleiner Molmasse wie zu erwarten nur die Glastem-

peratur einer Mischphase gefunden (Bo261); wären die Polymerblöcke nicht miteinander verbunden, sollten hier beide Glas Temperaturen auftreten.

*Tab. 18: Synthese von Poly(MMA-*b*-S-*b*-MMA) und Poly(MMA-*b*-BuA-*b*-MMA) mit bis-terminierten Makroinitiatoren. Glas Temperatur aus DSC (10 K/min), GPC-Auswertung mit Polystyrol-Standard, zur Umsatzbestimmung des Makroinitiators s. Text.*

Bo261: 120 °C, 0,5 h PS mit 9900 g/mol, PD = 1,21 0,5 g in 3 g MMA + 0,1 g Ac ₂ O	Umsatz MMA = 39,1 % 32400 g/mol, PD = 1,77 Gehalt MMA = 70,1 Ma-%	Umsatz PS ≥ 81 % T _g = 104,2 °C (Edukt: T _g = 89,8 °C)
Bo261b: 60 °C, 42 h PS mit 9900 g/mol, PD = 1,21 0,25 g in 3 g MMA + 0,1 g Ac ₂ O	Umsatz MMA = 42,3 % 33200 g/mol, PD = 5,10 Gehalt MMA = 83,6 Ma-%	Umsatz PS = 39 %
Bo266: 125 °C, 0,5 h PS mit 43000 g/mol, PD = 1,32 0,5 g in 3 g MMA + 0,1 g Ac ₂ O	Umsatz MMA = 24,9 % 81700 g/mol, PD = 2,06 Gehalt MMA = 59,9 Ma-%	Umsatz PS ≥ 68 % T _{g1} = 103,3 °C T _{g2} = 119,8 °C
Bo266V: 125 °C, 0,5 h Vergleichsversuch ohne Polymer 3 g MMA + 0,1 g Ac ₂ O	Umsatz MMA = 7,8 % ca. 870000 g/mol, PD ≈ 1,8	
Bo267a: 125 °C, 0,5 h PBuA mit 31600 g/mol, PD = 1,19 0,5 g in 3 g MMA + 0,1 g Ac ₂ O	Umsatz MMA = 31,2 % 78300 g/mol, PD = 2,06 Gehalt MMA = 65,1 Ma-%	Ums. PBuA >≈ 57 % T _{g1} = -46,1 °C T _{g2} = 123,7 °C
Bo267b: 90 °C, 4 h PBuA mit 31600 g/mol, PD = 1,19 0,5 g in 3 g MMA + 0,1 g Ac ₂ O	Umsatz MMA = 17,3 % 134500 g/mol, PD = 2,46 Gehalt MMA = 50,9 Ma-%	Ums. PBuA >≈ 84 % T _{g1} = -48,1 °C T _{g2} = 125,7 °C
Bo267c: 125 °C, 0,5 h PBuA mit 31600 g/mol, PD = 1,19 0,5 g in 3 g MMA	Umsatz MMA = 28,0 % 77200 g/mol, PD = 2,07 Gehalt MMA = 62,6 Ma-%	Ums. PBuA >≈ 63 % T _{g1} = -47,3 °C T _{g2} = 118,9 °C
Bo267d: 90 °C, 4 h PBuA mit 31600 g/mol, PD = 1,19 0,5 g in 3 g MMA	Umsatz MMA = 9,8 % 107900 g/mol, PD = 2,56 Gehalt MMA = 37,1 Ma-%	Ums. PBuA >≈ 83 % T _{g1} = -48,0 °C T _{g2} = 125,3 °C

Daß tatsächlich ein Wachstum des Makroinitiators stattfindet, kann anhand der GPC-Kurven besonders gut im Fall von Polystyrol gezeigt werden (Abb. 68). Durch UV-Detektion sind nur die PS-Anteile jeder Kette sichtbar, wobei aber die zugeordnete Molmasse der des Gesamtpolymers entspricht. Da sich die PS-Menge bei der Reaktion nicht verändert, können direkt die normierten Verteilungskurven aus der GPC zur Auswertung herangezogen werden. Die Berechnung des umgesetzten Makroinitiators erfolgt analog zur Vorgehensweise bei den Makromonomeren (s. Kap. 4.4.3, Abb. 59).

In Abb. 68 ist dies am Beispiel der Reaktionen Bo261/261b dargestellt. Wie aus der Abbildung ersichtlich, ist der für Bo261 berechnete Wert von 81 % Umsatz des PS-Initiators nur die methodenbedingte Untergrenze, möglicherweise liegt der Umsatz noch höher, zumal in der Verteilung des Produkt keinerlei Anzeichen von Bimodalität zu erkennen ist. Die Reaktion zumindest ist bei 120 °C nach 0,5 h sicher zum Ende gekommen.

Bei 60 °C hingegen (Bo261b) ist nach 42 h noch mehr als die Hälfte des Edukts wiederzufinden, aufgrund der Kurvenform läßt sich der Umsatz von 39 % genauer bestimmen. Da es sich um dieselbe Eduktprobe handelt, ist es unwahrscheinlich, daß der verbliebene Rest nicht reagieren kann, vielmehr ist die Reaktion offenbar noch nicht zum Ende gekommen, da sich erst ein Teil der terminierten Kettenenden geöffnet hat. Wegen der niedrigeren Initiierungsrate besitzt das entstehende Produktpolymer eine viel höhere Molmasse.

Auch der PS-Makroinitiator mit höherer Molmasse (Bo266) zeigt ein gleiches Verhalten, wobei auch in diesem Fall der berechnete Umsatz nur eine Untergrenze darstellt. Der Vergleichsversuch Bo266V beweist, daß unter gleichen Bedingungen ohne Makroinitiator fast kein zusätzliches PMMA-Homopolymer gebildet wird, es entstehen nur sehr wenige Ketten mit extrem hoher Molmasse.

Die Umsatzbestimmung über die UV-Detektion ist bei der Polymerisation von MMA mit PBuA-Makroinitiatoren nicht anwendbar. Hier kann aber eine Abschätzung anhand der normalen RI-detektierten GPC-Kurve erfolgen. Probemessungen mit eingewogenen Gemischen von PMMA und PBuA haben ergeben, daß beide Polymere annähernd gleich stark detektiert werden, dies soll hier als Voraussetzung gelten. Die Anpassung der Eduktkurve muß auch die Menge des durch MMA-Polymerisation zusätzlich erzeugten Polymers berücksichtigen, d. h. Edukt- und Produktkurve müssen auf die entsprechenden Massenverhältnisse umgerechnet werden. Dann kann dieselbe Methode zur Signalanpassung wie oben verwendet werden. Die resultierenden Werte sind ebenfalls in Tab. 17 angegeben. Abb. 69 zeigt nur die unveränderten Verteilungskurven.

Besonders auffällig ist, daß der Zusatz von Ac_2O bei 125 °C (Bo267a/267c) fast keinen Einfluß hat, offenbar sind die Kettenabbrüche nicht auf das freie Nitroxid, sondern hauptsächlich auf normale Disproportionierungen der Polymerradikale zurückzuführen (Gl. 5). Bei 90 °C hingegen werden nach 4 h mit Ac_2O höhere Molmassen und ein höherer MMA-Umsatz erhalten als ohne. Auch im Vergleich zur höheren Temperatur entstehen bei 90 °C höhere Molmassen. Möglicherweise ist die Reaktion bei 90 °C nach 4 h ebenfalls nicht vollständig zum Ende gekommen, zumal die BuA-TIPNO-Bindung fester sein sollte als die S-TIPNO-Bindung (s. Tab. 2).

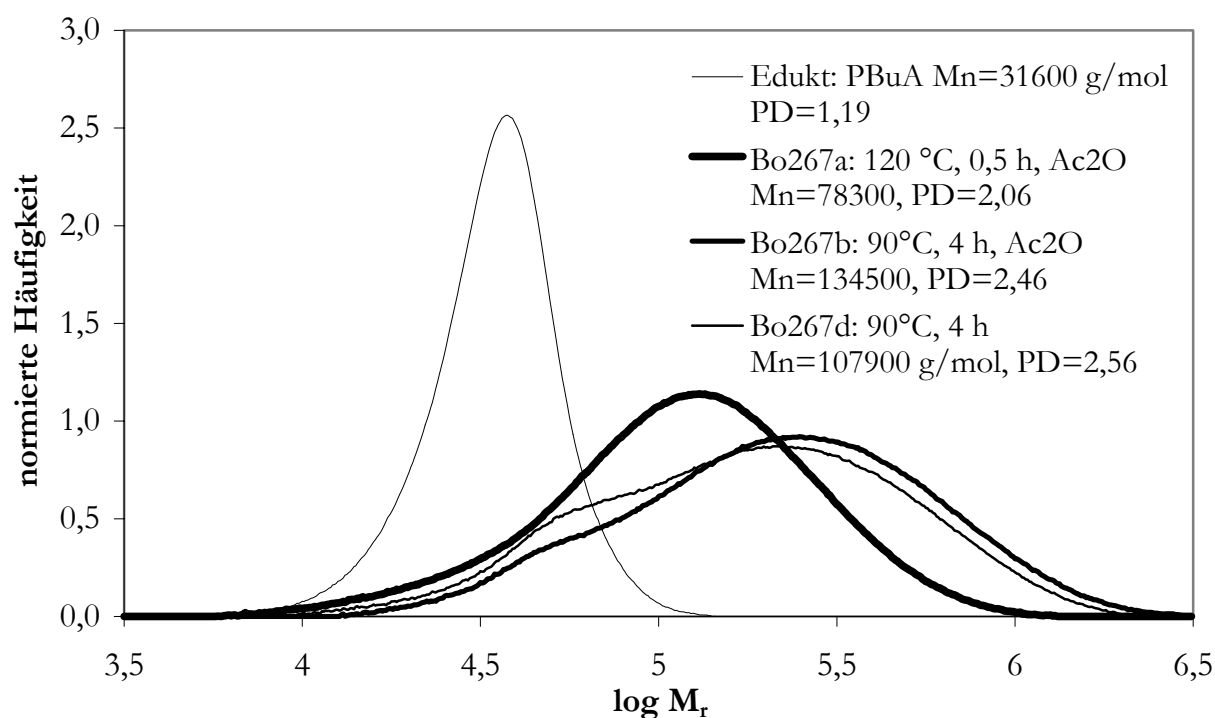


Abb. 69: Molmassenverteilungskurven bei der Synthese von Poly(MMA-block-BuA-block-MMA). Die Verteilungen von Bo267a und Bo267c sind annähernd identisch, daher nur einmal angegeben.

Mit den hier vorgestellten Versuchen kann gezeigt werden, daß, ausgehend von einem Bisinitiator für die NMRP wie Bis-TIPNO, eine breite Auswahl von Monomeren für die Triblockcopolymersynthese zur Verfügung steht. Dabei muß das im zweiten Schritt verwendete Monomer nicht notwendig zur NMRP tauglich sein, auch mit Methacrylaten sind gute Ergebnisse erreichbar, wenn auf eine sehr niedrige Polydispersität verzichtet werden kann. Die erhaltenen Triblockcopolymere zeigen das zu erwartende Phasenverhalten, soweit dies durch T_g -Messung antizipiert werden kann.

5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfaßt verschiedene Untersuchungen zur kontrollierten radikalischen Polymerisation mit Nitroxiden.

Die Verwendung von aromatischen Nitroxiden zeigte, daß Vertreter dieser Verbindungsklasse im Gegensatz zu den bereits erfolgreich eingesetzten aliphatischen Nitroxiden nicht in der Lage sind, die radikalische Polymerisation nach dem Mechanismus der reversiblen Terminierung zu kontrollieren.

Der Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Untersuchung und Bewertung von Alkoxyaminsynthesen, wobei von den aliphatischen Nitroxiden TEMPO und TIPNO ausgegangen wurde.

Die Alkoxyaminsynthese mit Azoverbindungen stellt einen einfachen Zugang zu den entsprechenden Verbindungen dar. Das Starterfragment der dabei entstehenden Initiatoren für die kontrollierte radikalische Polymerisation besitzt jedoch nur eine schlechte Radikalausbeute und ist somit zur Einführung einer definierten Endgruppe ins Polymer ungeeignet.

Ein bekanntes effektives Starterfragment ist das Phenylethyl-Radikal. Es kann bei der Reaktion von peroxidischen Radikalbildnern mit Styrol oder Ethylbenzol entstehen und vom Nitroxid abgefangen werden. Diese Methode der Alkoxyaminsynthese konnte nur in speziellen Fällen und mit moderaten Ausbeuten zur Synthese von am Starterfragment funktionalisierten Initiatoren genutzt werden.

Die Untersuchung der *O*-Alkylierung von TIPNO mit 1,4-Bis-(1-brom-ethyl)-benzol zur Herstellung eines biradikalischen Initiators führte zu keinem präparativen Erfolg, da sich das gewünschte Produkt nicht aus dem komplexen Reaktionsgemisch in ausreichender Menge isolieren ließ.

Von den Methoden zur Alkoxyaminsynthese, die auf einer katalysierten Reaktion beruhen, wurde die Mangan-Salen-Katalyse zur weiteren Untersuchung ausgewählt, da sie einfache Reaktionsbedingungen besitzt und ihr Potential zur Synthese von funktionalisierten und bifunktionellen Alkoxyaminen auf Basis von Styrol beschrieben wurde. Der Nachteil dieser Methode war bisher die Verwendung des Jacobsen-Katalysators in relativ großer Menge und die damit verbundenen Kosten. In dieser Arbeit wurde daher die Katalyse mit dem einfach und kostengünstig zugänglichen unsubstituierten Mangan-Salen-Chlorid eingeführt. Die weitere Optimierung der Reaktion ergab, daß zur Regenerierung des Katalysators kein zusätzliches Oxidationsmittel notwendig ist, wenn das Reaktionsgemisch an der Luft turbulent gerührt wird. Dadurch konnte die Reaktionsführung und Reinigung des Produkts vereinfacht werden.

Mit Hilfe der optimierten Mangan-Salen-Katalyse wurde eine Reihe von Alkoxyaminen auf Basis von TIPNO und TEMPO hergestellt. Neben Verbindungen, die am Phenylring des Starterfragments mit Chlormethyl- oder Hydroxymethylgruppe funktionalisiert sind, konnten auch durch Umsetzung mit einer Divinylverbindung neuarti-

ge bifunktionelle Alkoxyamine in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Weiterhin wurde durch Monoaddition an die Divinylverbindung direkt ein styrolisches Alkoxyamin-Monomer synthetisiert.

Alle durch Mangan-Salen-Katalyse erhaltenen Alkoxyamine wurden erfolgreich als Initiatoren der kontrollierten radikalischen Polymerisation eingesetzt. Bei der Verwendung der bifunktionellen Alkoxyamine konnte nachgewiesen werden, daß es sich um ein kontrolliertes biradikalisches Wachstum der Polymerkette handelt. Dies gelang für das TEMPO-haltige Alkoxyamin bei der Polymerisation von Styrol, während das TIPNO-haltige auch die Polymerisation von Butylacrylat zu kontrollieren in der Lage ist.

Die auf diese Weise hergestellten Polymere sind als doppelseitige Makroinitiatoren zur Zweischriffsynthese von ABA-Triblockcopolymeren eingesetzt worden. Unter den Bedingungen der kontrollierten radikalischen Polymerisation ist eine Kettenverlängerung des bifunktionellen Poly(butylacrylat) mit Molmassen von $M_n = 18000$ bis 55000 g/mol zu Poly(styrol-*block*-butylacrylat-*block*-styrol) mit Gesamtmolmassen von $M_n = 51000$ bis 124000 g/mol durchgeführt worden.

Auch für die (unkontrollierte) radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat konnte beidseitig TIPNO-terminiertes Poly(styrol) und Poly(butylacrylat) als makromolekularer Initiator eingesetzt werden, so daß mit dieser Technik Poly(methylmethacrylat-*block*-styrol-*block*-methylmethacrylat) und Poly(methylmethacrylat-*block*-butylacrylat-*block*-methylmethacrylat) mit sehr geringem Gehalt der Homopolymere erhalten werden konnte.

Die Alkoxyamine mit Chlormethyl- und Hydroxymethylgruppe wurden weiter umgesetzt. Aus den Benzylchloriden wurden durch nucleophile Substitution mit Natriumacrylat und Natriummethacrylat die entsprechenden Alkoxyamin-funktionalisierten (Meth)Acrylsäurebenzylester in quantitativer Ausbeute erhalten. Die Hydroxymethylgruppe konnte mit (Meth)Acrylsäurechlorid zu den gleichen Verbindungen in guter Ausbeute verestert und mit Vinylbenzylalkohol zu einem styrolischen Alkoxyamin-Monomer verethert werden. Diese Alkoxyamin-Monomere konnten in einer radikalischen Polymerisation mit Standardmonomeren copolymerisiert werden, wobei die aus Modellverbindungen abgeleiteten relativen Reaktivitäten tendenziell bestätigt wurden.

Die oben genannten Umsetzungen an funktionellen Gruppen des Alkoxyamin-Starterfragments konnten auch auf die nach der kontrollierten radikalischen Polymerisation vorliegende funktionelle Polymerendgruppe übertragen werden. Dies wurde an Polymeren mit Molmassen von $M_n = 5000$ bis 7000 g/mol durch Endgruppenanalyse mittels $^1\text{H-NMR}$ und MALDI-TOF-Spektrometrie nachgewiesen. Die erhaltenen Polymere mit Benzylacrylat-Endgruppe konnten als Makromonomere zu Kammpolymeren polymerisiert werden.

A. Versuchsdaten

Versuchsdaten	Zeit [min]	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	PD
	38	13,0	5715	1,33
<u>Bo 47</u>	68	21,5	8883	1,22
Styrol in Masse	128	34,3	13723	1,16
23 mM 46 PhEt-TIPNO	188	42,9	16976	1,17
Reaktor bei 125 °C	248	51,0	20026	1,18
	313	59,4	22737	1,18
	75	14,7	4459	1,39
<u>Bo 48</u>	145	26,3	6981	1,26
Styrol in Masse	213	33,5	8758	1,22
35 mM 30 PhEt-TEMPO	269	38,7	9711	1,21
Reaktor bei 125 °C	325	41,1	10532	1,20
	428	48,2	11848	1,21
<u>Bo 56</u>	30	9,1	105592	2,02
Styrol in Masse	75	18,3	130572	2,17
26 mM 38	120	26,8	139902	2,17
20 mM BPO	165	33,4	167596	1,90
Reaktor bei 125 °C	225	42,8	172145	1,91
	285	51,5	169948	1,98
<u>Bo 61</u>	80	24,7	63794	2,30
Styrol in Masse	137	38,5	92119	2,36
13 mM 39	238	53,7	112969	2,34
7,6 mM AIBN	361	64,2	129108	2,25
Heizblock bei 125 °C	456	69,7	125339	2,39
	598	74,3	122050	2,60
<u>Bo 62</u>	60	16,3	235810	1,75
Styrol in Masse	180	42,0	243866	1,69
(thermische Polymerisation)	330	58,7	246591	1,78
Heizblock bei 125 °C	540	78,1	250207	1,82
<u>Bo 64</u>	70	0,0		
Styrol in Masse	130	0,0		
13 mM TEMPO	190	2,8	3389	1,14
6,5 mM AIBN	253	14,7	11112	1,25
Heizblock bei 125 °C	595	51,7	40394	1,19
<u>Bo 65</u>	70	28,8	37337	2,10
Styrol in Masse	130	40,2	54965	2,06
13 mM 36	190	50,4	64908	2,20
6,5 mM AIBN	253	56,3	70928	2,36
Heizblock bei 125 °C	310	61,0	78516	2,34

Versuchsdaten	Zeit [min]	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	PD
<u>Bo 66</u>	70	4,9	26633	1,94
Styrol in Masse	130	7,0	28476	2,23
13 mM <u>39</u>	190	25,7	87213	2,53
6,5 mM AIBN	253	38,6	135056	2,06
Heizblock bei 125 °C	310	48,3	135860	2,13
<u>Bo 67</u>	210	13,6	10484	1,20
Styrol in Masse	262	24,3	18710	1,17
13 mM TEMPO	321	32,6	25429	1,13
6,5 mM AIBN	379	39,8	30238	1,14
Heizblock bei 125 °C	451	45,6	35431	1,15
<u>Bo 77</u>	45	0,0		
Styrol in Masse	165	3,7	53394	2,06
13 mM <u>39</u>	400	4,2	51222	2,04
6,5 mM AIBN	1007	4,5	45989	2,17
Heizblock bei 90 °C	2453	5,0	37096	2,45
<u>Bo 79</u>	30	0,1		
Styrol in Masse	270	4,3	40135	2,15
13 mM <u>39</u>	570	4,2	31070	2,54
6,5 mM AIBN	1170	6,7	33601	2,42
Heizblock bei 100 °C	2575	28,7	107416	3,16
<u>Bo 80</u>	160	15,1	108868	2,24
Methylmethacrylat in Masse	258	15,0	98078	2,33
13 mM <u>39</u>	612	14,7	97090	2,39
6,8 mM AIBN	1235	15,5	86273	2,44
Heizblock bei 90 °C				
<u>Bo 121</u>	105	0,5	1680	1,08
Styrol in Masse	150	6,8	2229	1,17
20 mM <u>44</u> CVS-TEMPO	240	18,7	4450	1,26
Reaktor bei 125 °C				
<u>Bo 122</u>	120	0,5	3149	1,13
Styrol in Masse	145	5,5	4362	1,19
20 mM <u>43</u> IBN-TEMPO	175	9,6	4826	1,22
Reaktor bei 125 °C	210	13,6	6393	1,21
	250	18,7	8321	1,21
	35	5,6	11078	1,39
<u>Bo 125</u>	65	10,1	18268	1,31
Styrol in Masse	95	14,7	24595	1,29
5 mM <u>43</u> IBN-TEMPO	125	19,3	30728	1,28
Reaktor bei 125 °C	155	23,2	35258	1,28
	185	26,0	37944	1,29

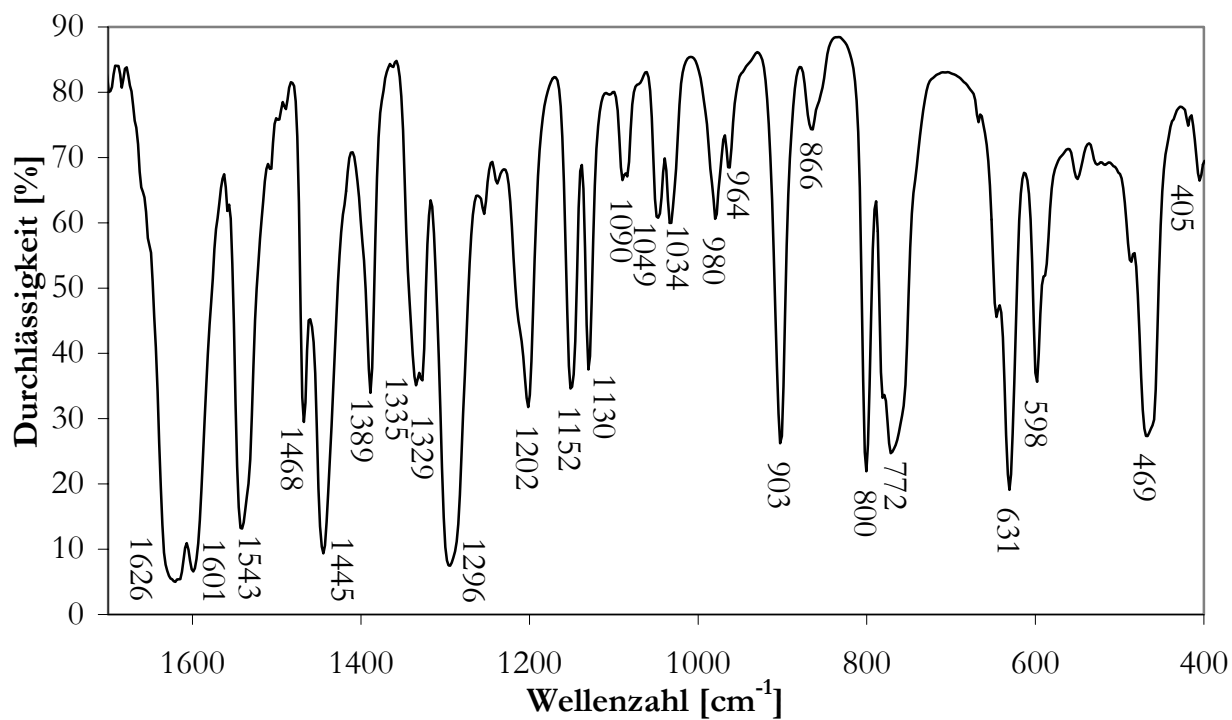
Versuchsdaten	Zeit [min]	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	PD
	60	4,5	20060	1,72
<u>Bo 179</u>	120	15,0	46559	1,41
Styrol in Masse	210	26,9	70374	1,37
2,275 mM 30 Ph-Et-TEMPO	360	43,7	93809	1,43
Heizblock bei 120 °C (korr.)	600	62,5	114198	1,49
	1260	78,9	129284	1,54
<u>Bo 180</u>	60	3,2	9569	1,64
Styrol in Masse	120	13,8	24188	1,42
4,55 mM 30 Ph-Et-TEMPO	210	25,7	40681	1,29
Heizblock bei 120 °C (korr.)	360	41,6	59938	1,25
	1260	75,8	83545	1,36
	60	3,7	5980	1,52
<u>Bo 181</u>	120	13,9	13719	1,37
Styrol in Masse	210	25,3	22767	1,27
9,1 mM 30 Ph-Et-TEMPO	360	40,5	33877	1,22
Heizblock bei 120 °C (korr.)	600	56,6	45225	1,18
	1260	72,9	53247	1,20
	60	6,2	7298	1,33
<u>Bo 197</u>	120	16,0	16161	1,26
Styrol in Masse	210	26,7	26108	1,22
9,1 mM 53 Bis-TEMPO	360	39,9	37318	1,21
Heizblock bei 120 °C (korr.)	600	53,7	46371	1,24
	1395	71,5	57375	1,27
	60	6,3	4323	1,29
<u>Bo 198</u>	120	16,4	8684	1,24
Styrol in Masse	210	27,8	14200	1,19
18,2 mM 53 Bis-TEMPO	360	40,0	19477	1,18
Heizblock bei 120 °C (korr.)	600	52,4	25054	1,19
	1395	69,5	32988	1,17
<u>Bo 199</u>	60	1,6	3571	1,32
Styrol in Masse	120	11,6	6620	1,32
18,2 mM 30 Ph-Et-TEMPO	210	23,0	11602	1,27
Heizblock bei 120 °C (korr.)	360	38,0	18842	1,19
	600	53,1	26226	1,17
<u>Bo 200</u>	60	7,1	6325	1,43
Styrol in Masse	120	16,3	11021	1,41
4,55 mM 53 Bis-TEMPO	210	28,0	17937	1,36
9,1 mM 30 PhEt-TEMPO	360	40,4	24501	1,35
Heizblock bei 120 °C (korr.)	600	53,7	31275	1,34
	1395	71,8	38736	1,36

Versuchsdaten	Zeit [min]	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	PD
<u>Bo213</u>				
0,913 g Bo186/1 PBuA (s. Tab. 16)	420	59,5	51391	1,36
3,625 g Styrol				
Heizblock bei 120 °C (korr.)				
<u>Bo214</u>	90	21,8	57279	1,47
2,171 g Bo186/2 PBuA (s. Tab. 16)	228	38,1	70913	1,47
8,703 g Styrol	420	53,2	80157	1,53
Heizblock bei 120 °C (korr.)				
<u>Bo215</u>				
0,240 g Bo191/1 PBuA (s. Tab. 16)				
2,931 g Styrol	228	36	103558	1,48
Heizblock bei 120 °C (korr.)				
<u>Bo216</u>				
0,860 g Bo186/2 PBuA (s. Tab. 16)	420	53,7	123869	1,44
2,865 g Styrol				
Heizblock bei 120 °C (korr.)				
<u>Bo 220</u>	180	29,1	53030	1,31
Styrol in Masse	360	51,4	83507	1,32
4,55 mM <u>53</u> Bis-TEMPO + 9,1 mM Ac ₂ O	720	80,7	114189	1,38
Heizblock bei 120 °C (korr.)	1440	98,8	126034	1,44
<u>Bo 221</u>	360	20,7	39782	1,32
Styrol in Masse	710	37,8	64522	1,29
4,55 mM <u>53</u> Bis-TEMPO	1455	59,0	91915	1,28
Heizblock bei 110 °C (korr.)	2160	68,1	98115	1,30
<u>Bo 222</u>	710	19,2	37126	1,24
4,45 M Styrol in Toluol	1455	34,7	60547	1,25
2,32 mM <u>53</u> Bis-TEMPO	2880	51,1	75158	1,33
Heizblock bei 110 °C (korr.)	4320	60,4	78185	1,40
<u>Bo 223</u>	180	32,1	59967	1,28
Styrol in Masse	360	51,0	86500	1,31
4,55 mM <u>59</u> Bis-TIPNO	720	72,4	103726	1,43
Heizblock bei 120 °C (korr.)	1440	86,2	114876	1,51
<u>Bo 224</u>	180	33,2	65822	1,24
Styrol in Masse	360	55,8	95203	1,34
4,55 mM <u>59</u> Bis-TIPNO + 9,1 mM Ac ₂ O	720	84,3	128542	1,38
Heizblock bei 120 °C (korr.)	1440	97,0	136864	1,45
<u>Bo 225</u>	360	28,0	55831	1,22
Styrol in Masse	710	47,1	87218	1,24
4,55 mM <u>59</u> Bis-TIPNO	1455	68,8	105711	1,30
Heizblock bei 110 °C (korr.)	2160	80,0	121123	1,33

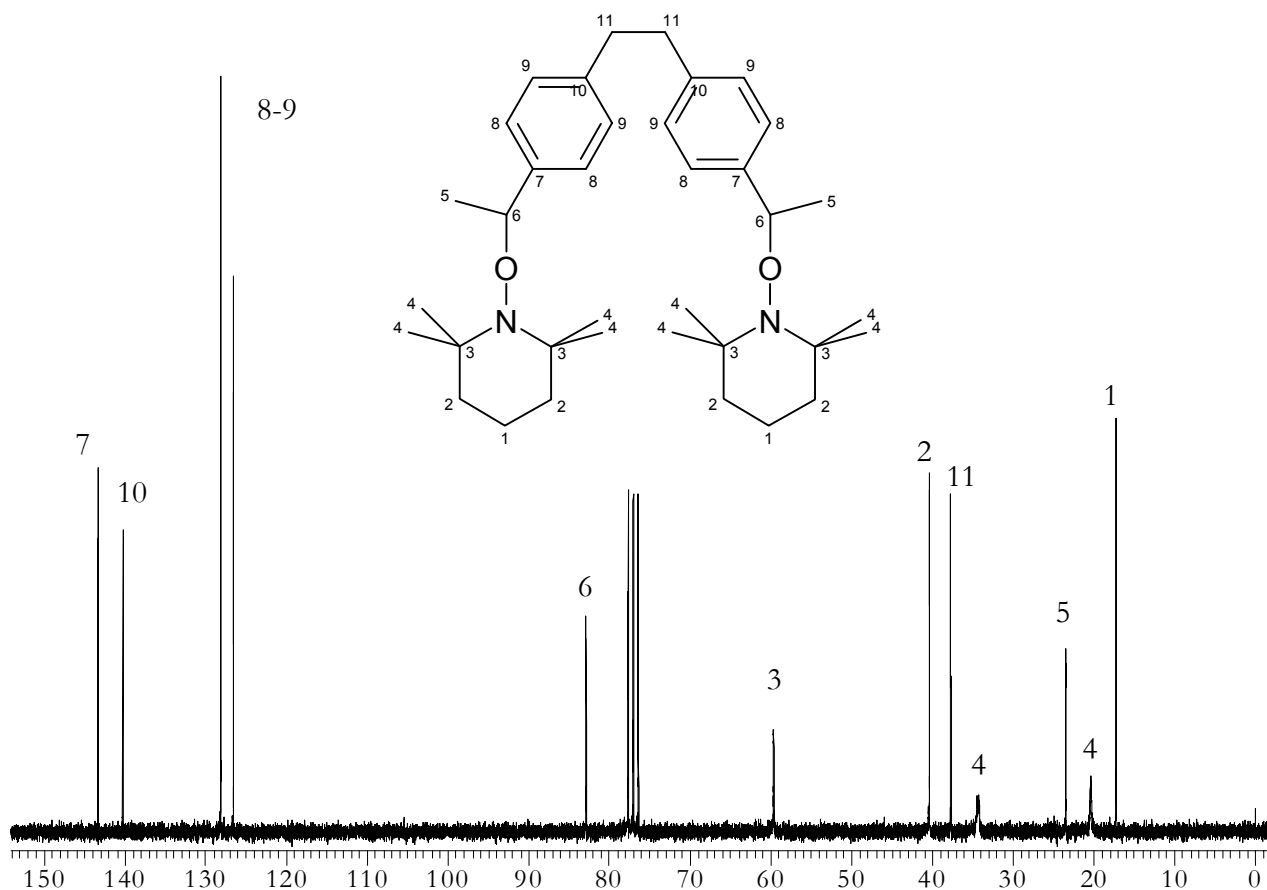
Versuchsdaten	Zeit [min]	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	PD
<u>Bo 226</u>	360	30,0	60502	1,21
Styrol in Masse	710	51,9	95145	1,25
4,55 mM 59 Bis-TIPNO + 9,1 mM Ac ₂ O	1455	85,6	134612	1,30
Heizblock bei 110 °C (korr.)	2160	96,4	141592	1,36
<u>Bo 227</u>	720	25,2	49584	1,21
Styrol in Masse	1680	49,5	90684	1,20
4,55 mM 59 Bis-TIPNO	2880	67,3	113922	1,23
Heizblock bei 100 °C (korr.)	4320	75,5	115409	1,27
<u>Bo 228</u>	720	28,8	58953	1,20
Styrol in Masse	1440	50,7	95778	1,21
4,55 mM 59 Bis-TIPNO + 9,1 mM Ac ₂ O	2160	70,5	119992	1,25
Heizblock bei 100 °C (korr.)	2880	84,3	139271	1,25
<u>Bo 249</u>				
Styrol in Masse	360	46,9	5721	1,13
73,8 mM 59 Bis-TIPNO	1440	79,6	9791	1,12
Heizblock bei 110 °C (korr.)				
<u>Bo 258</u>	90	9,2	17295	1,36
Styrol in Masse	180	21,9	38005	1,29
4,55 mM 53 Bis-TEMPO	360	40,7	62122	1,31
Heizblock bei 120 °C (korr.)	600	61,2	84283	1,33
	1500	76,3	94241	1,37
<u>Bo 259</u>	90	10,5	36730	1,40
Styrol in Masse	180	23,7	69003	1,40
2,275 mM 53 Bis-TEMPO	360	42,9	104612	1,45
Heizblock bei 120 °C (korr.)	600	63,8	125522	1,48
	1500	78,4	131025	1,53

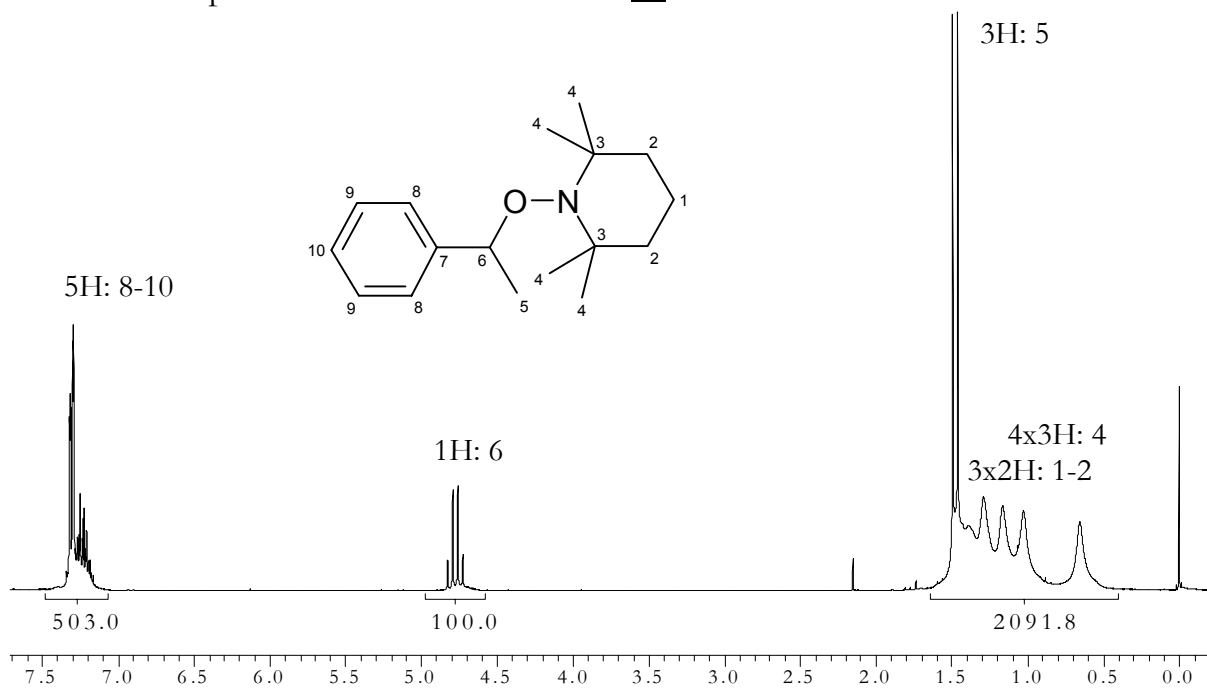
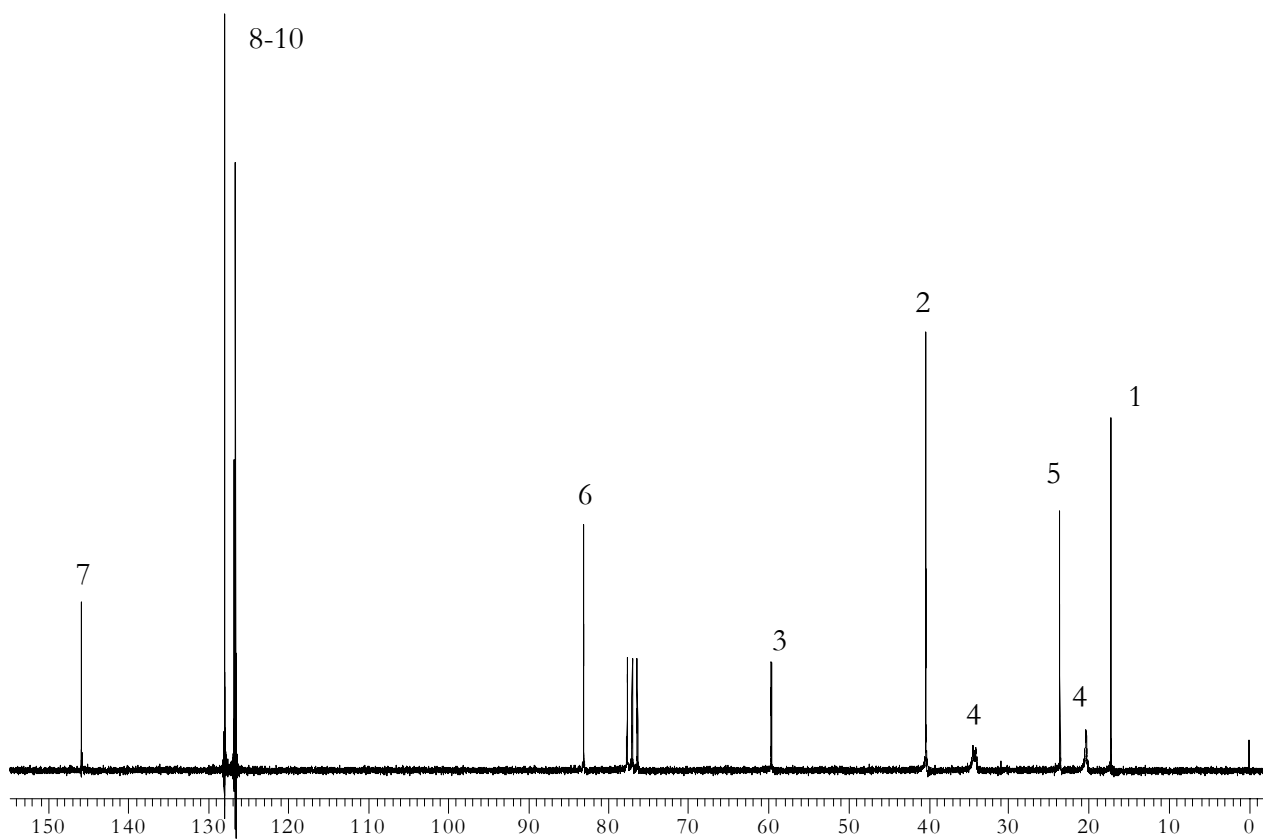
B. Spektren

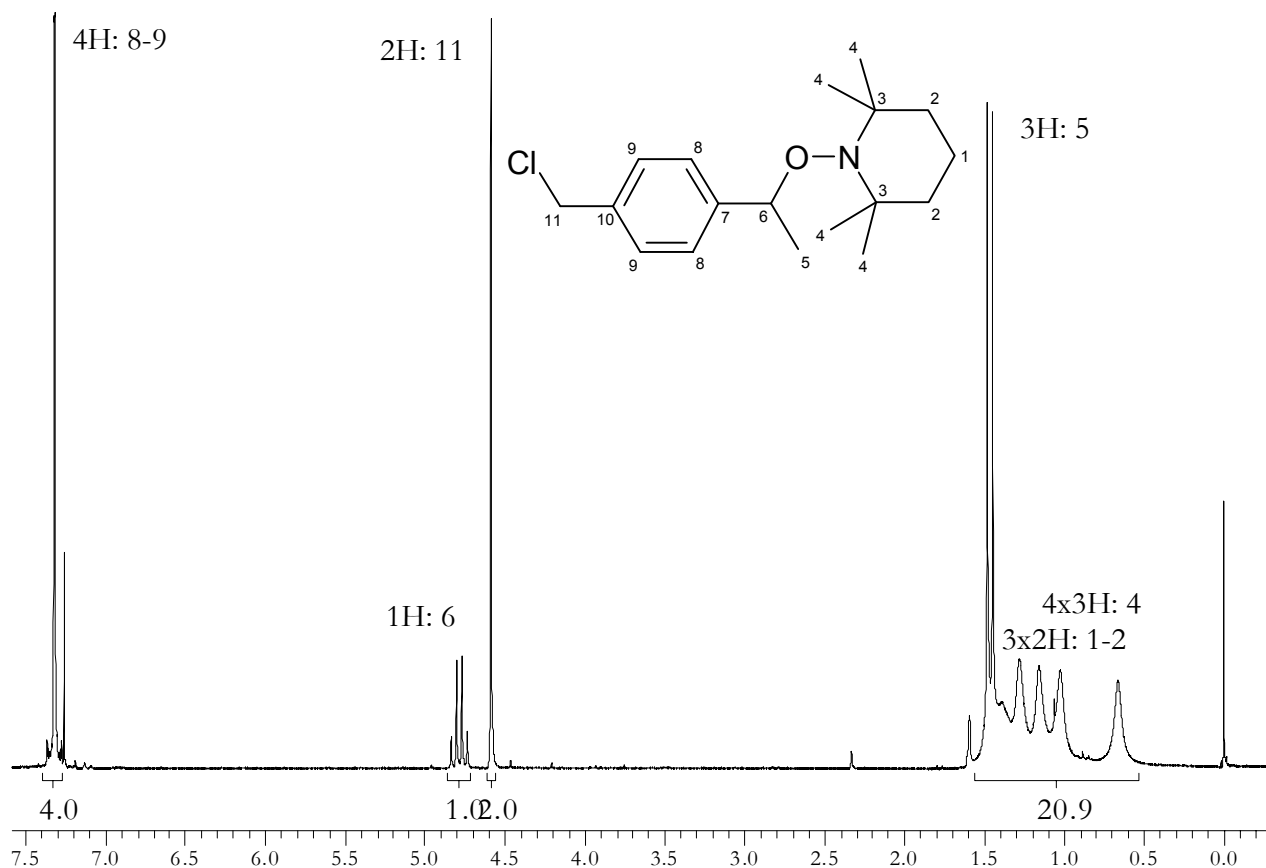
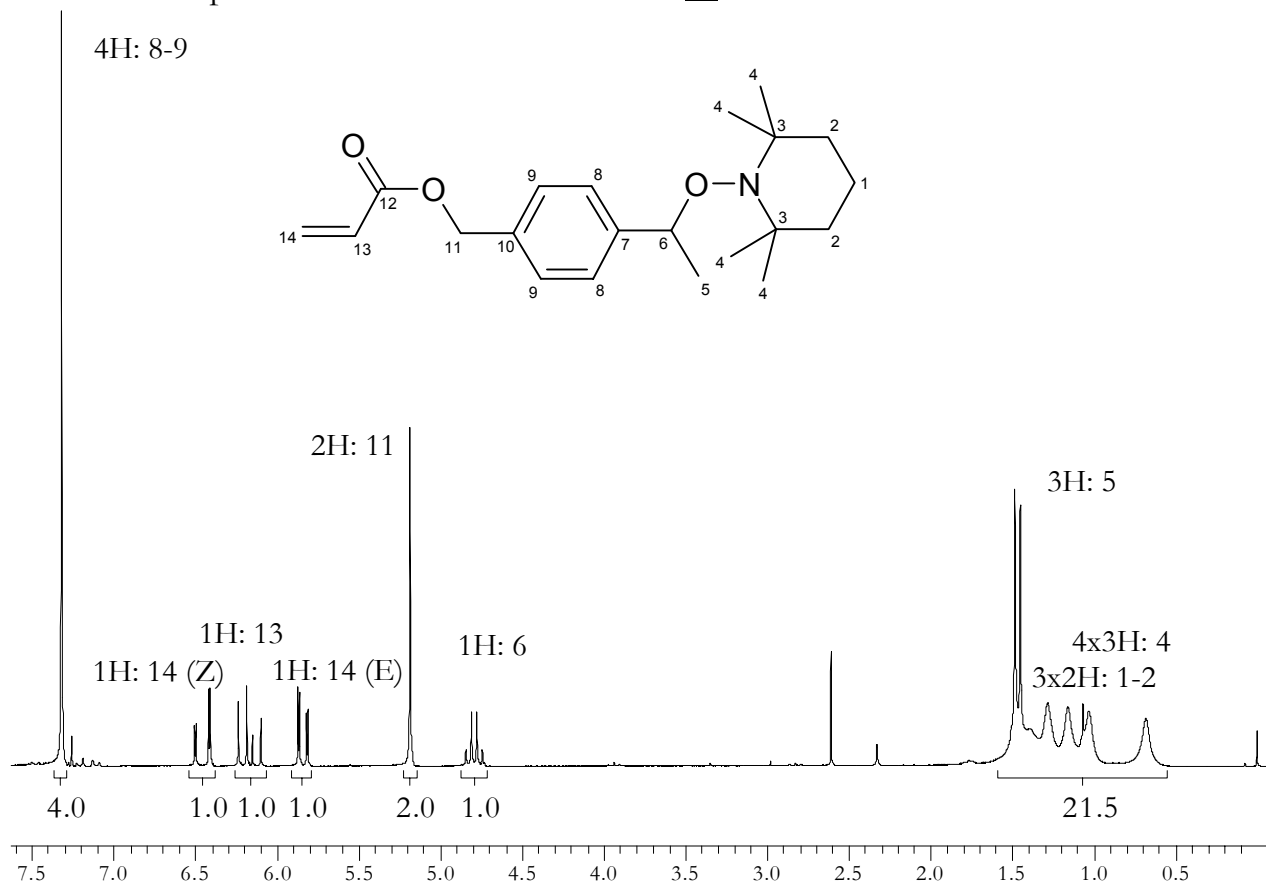
1. IR-Spektrum von Mn-Salen-Cl **50**

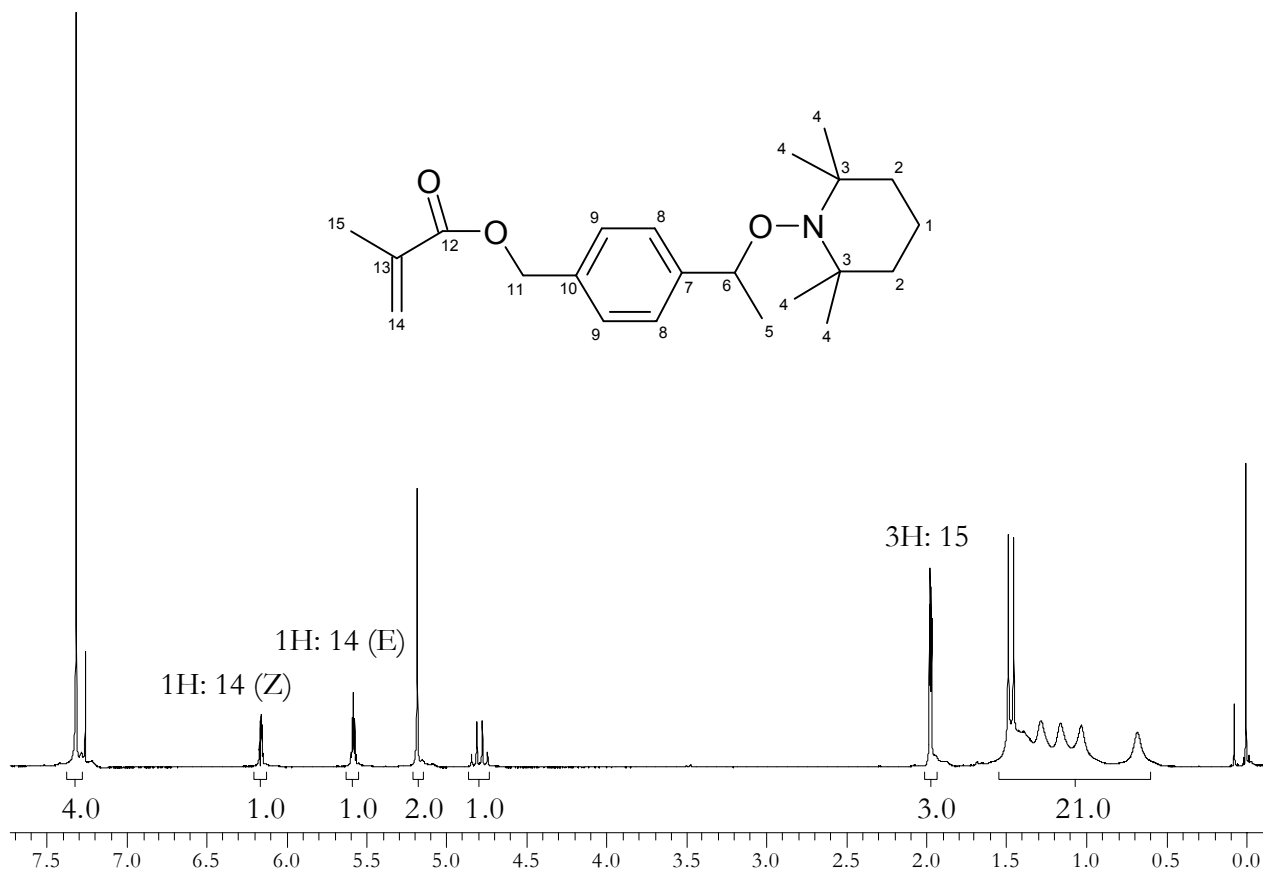
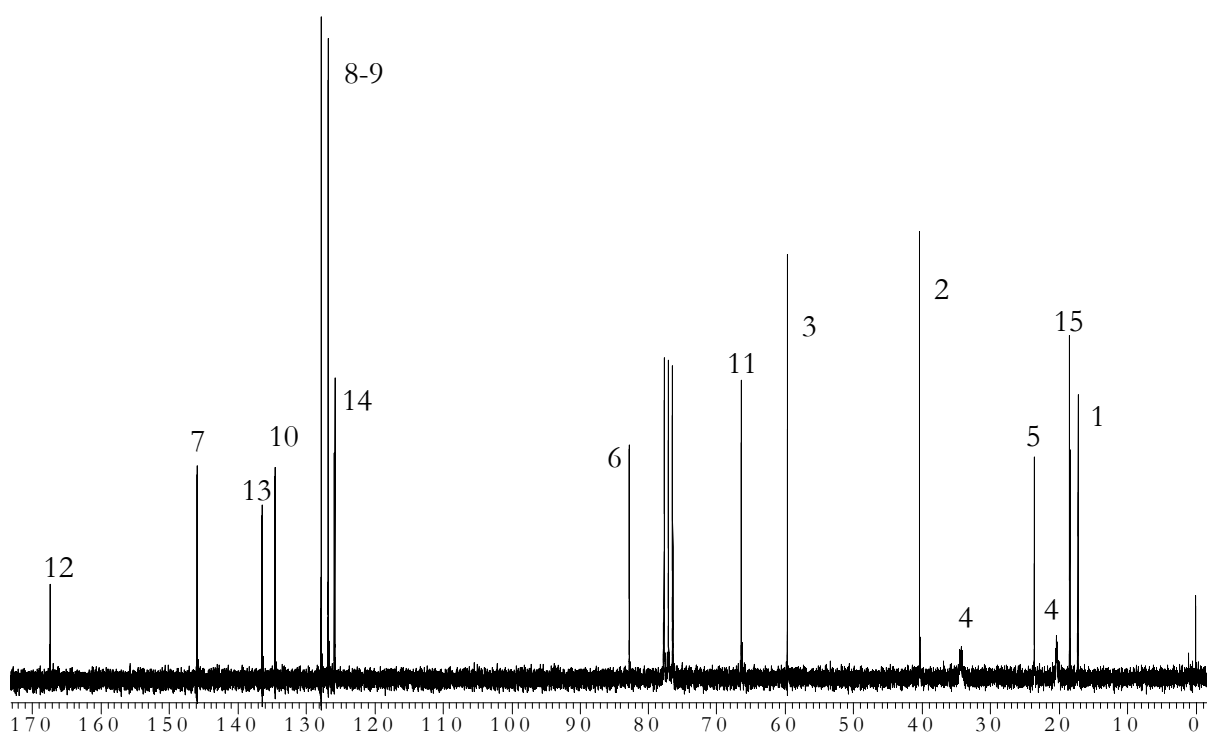


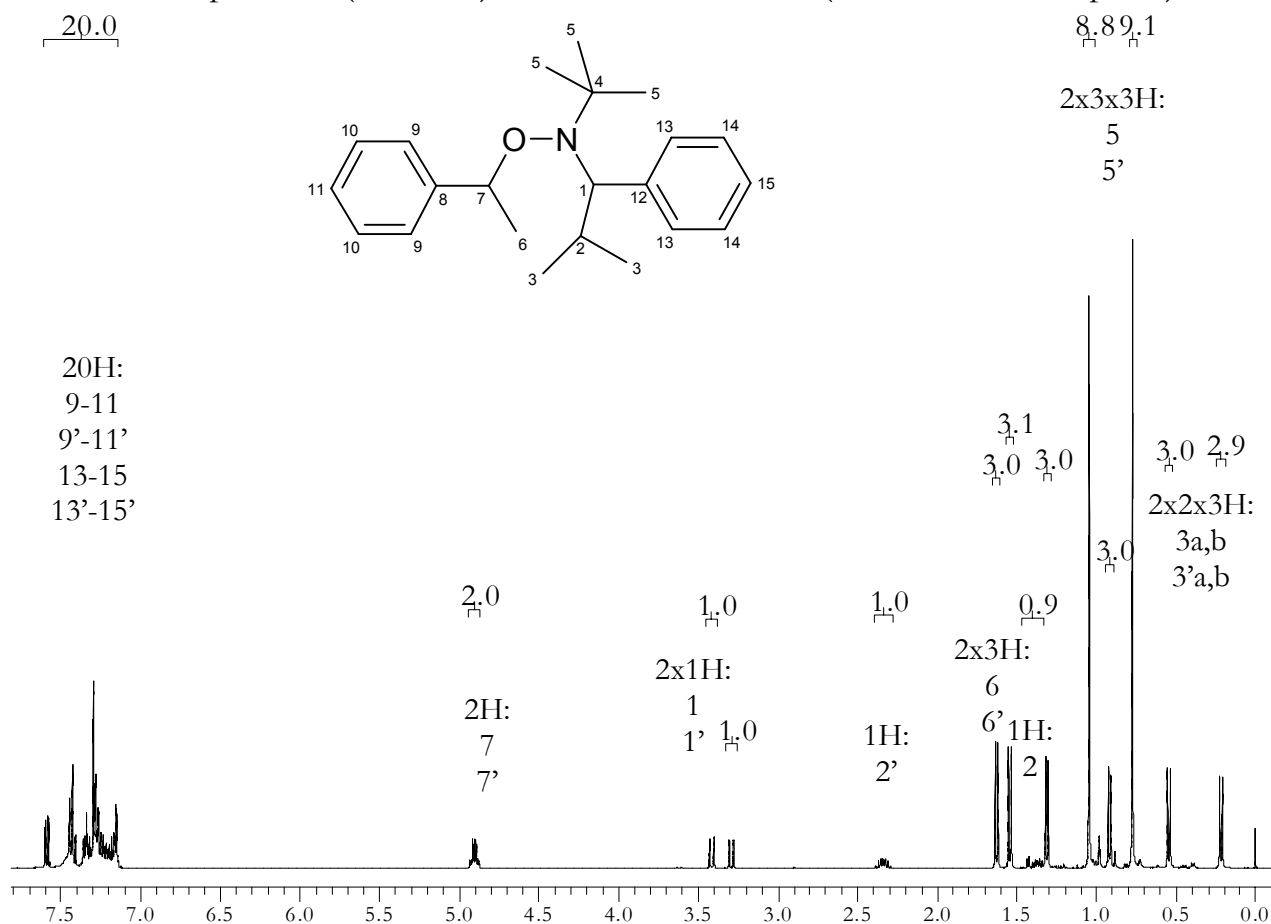
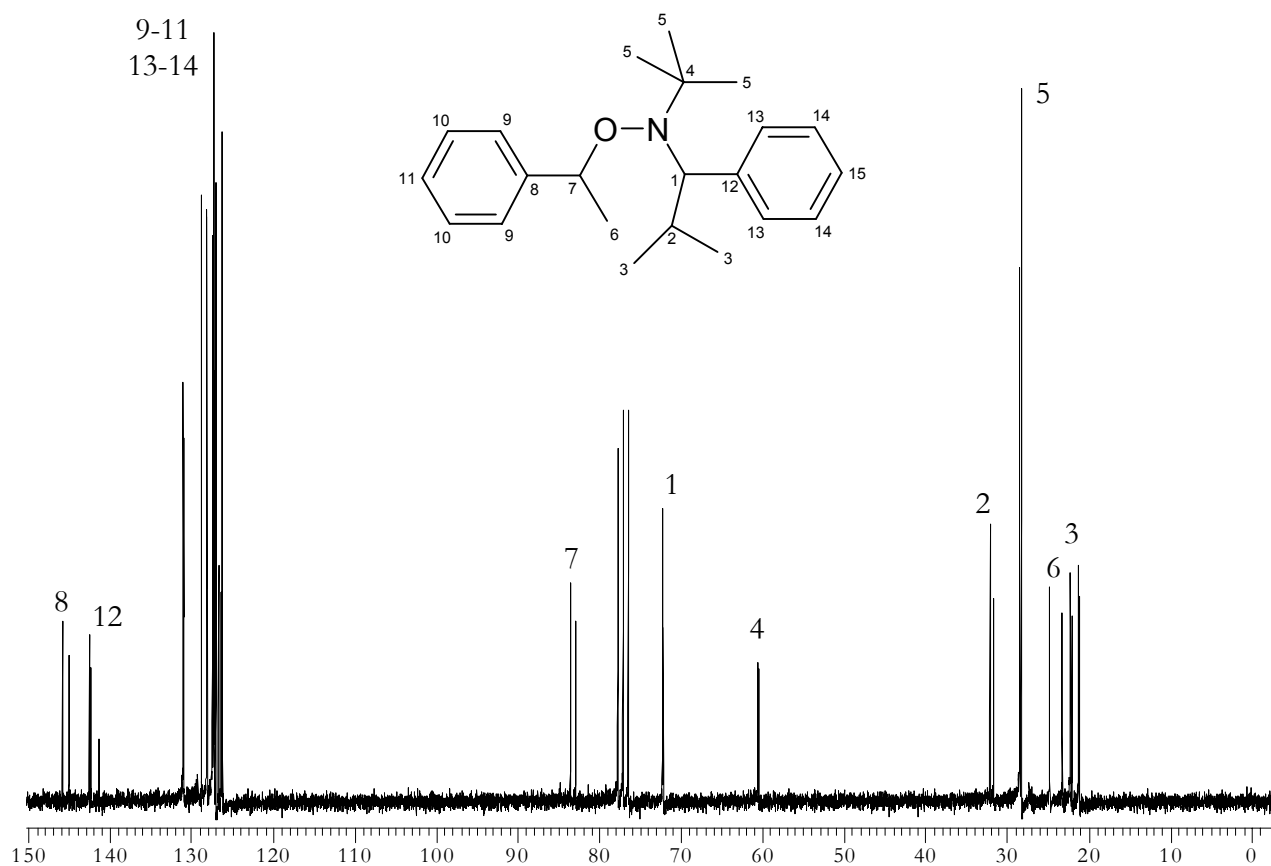
2. ¹³C-NMR-Spektrum von Bis-TEMPO **53** (¹H-NMR s. Abb. 45)

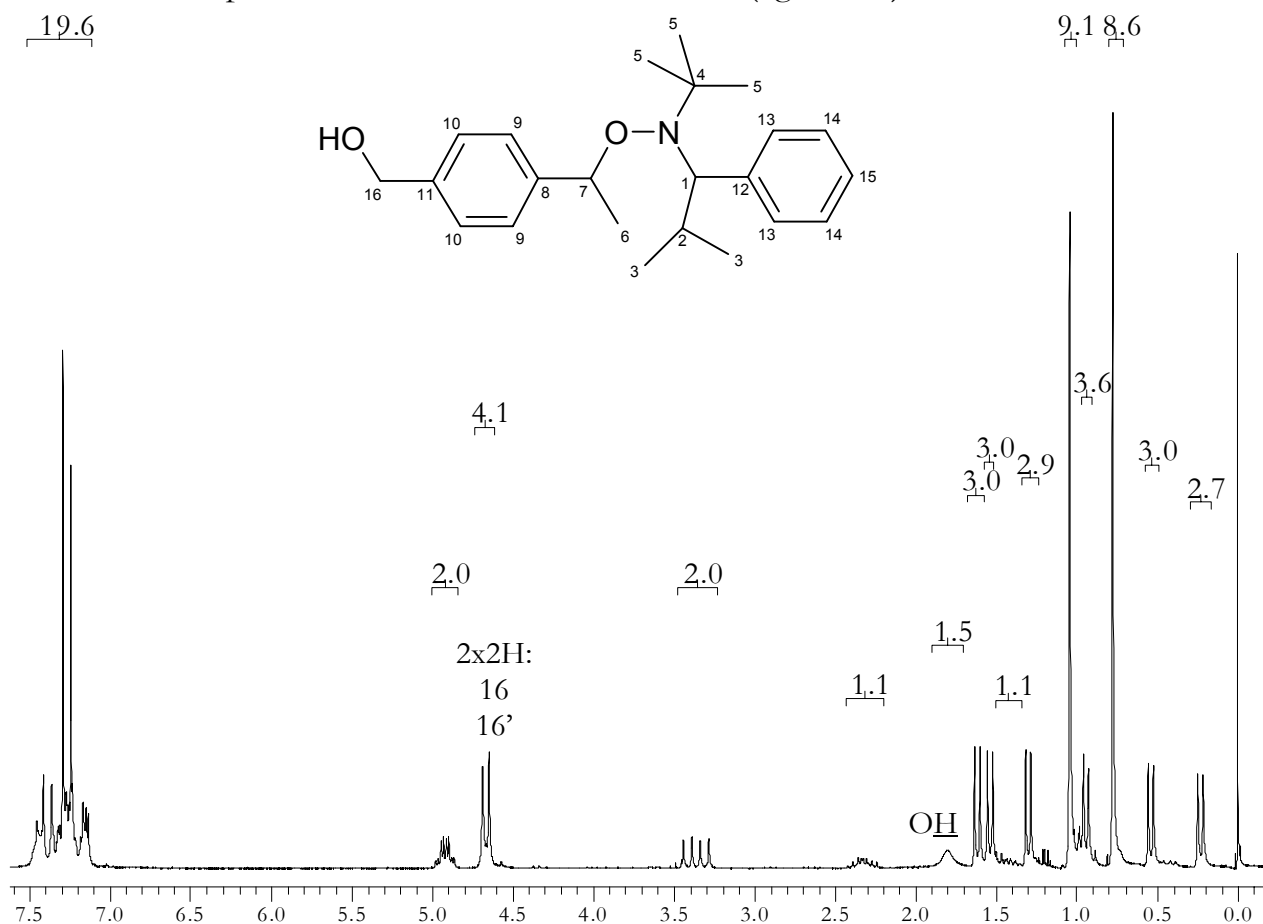
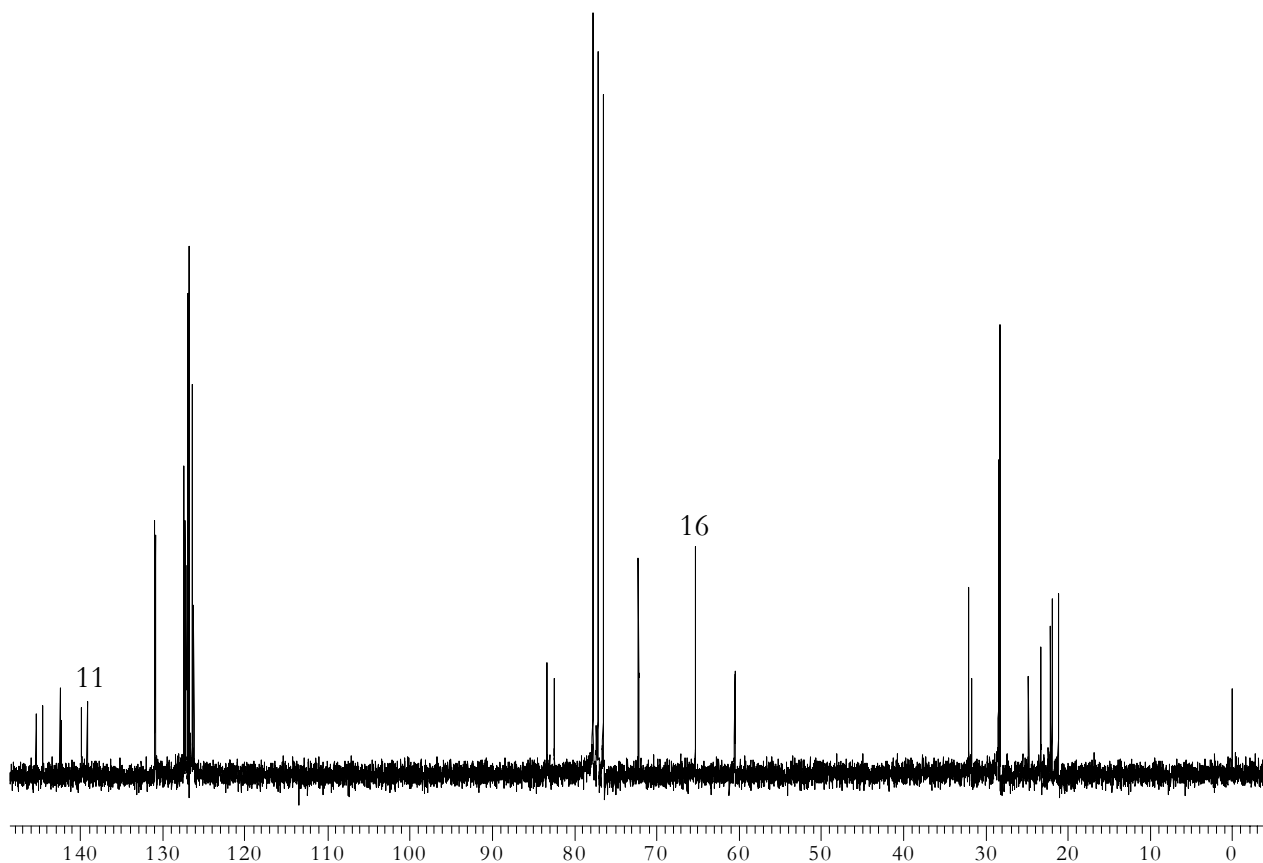


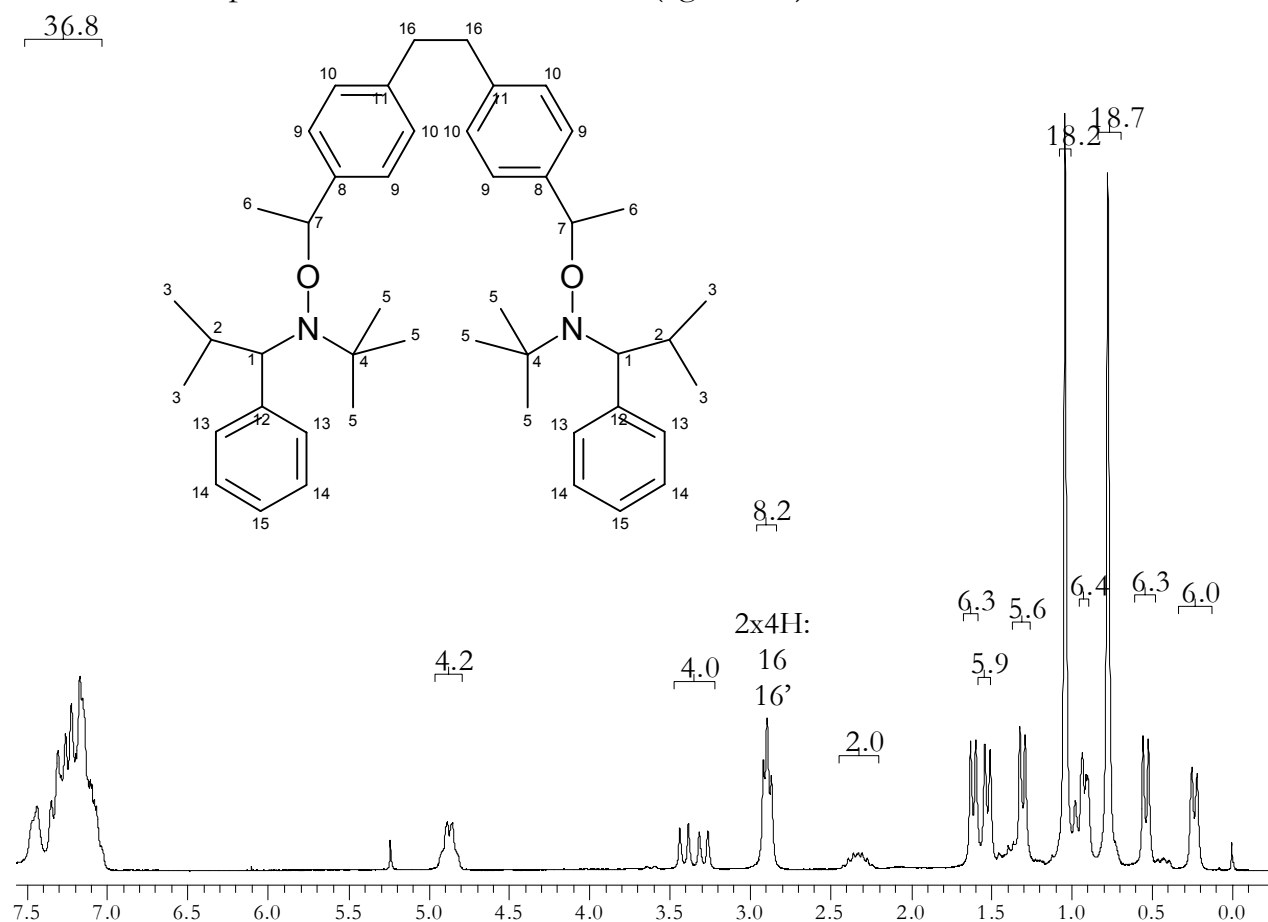
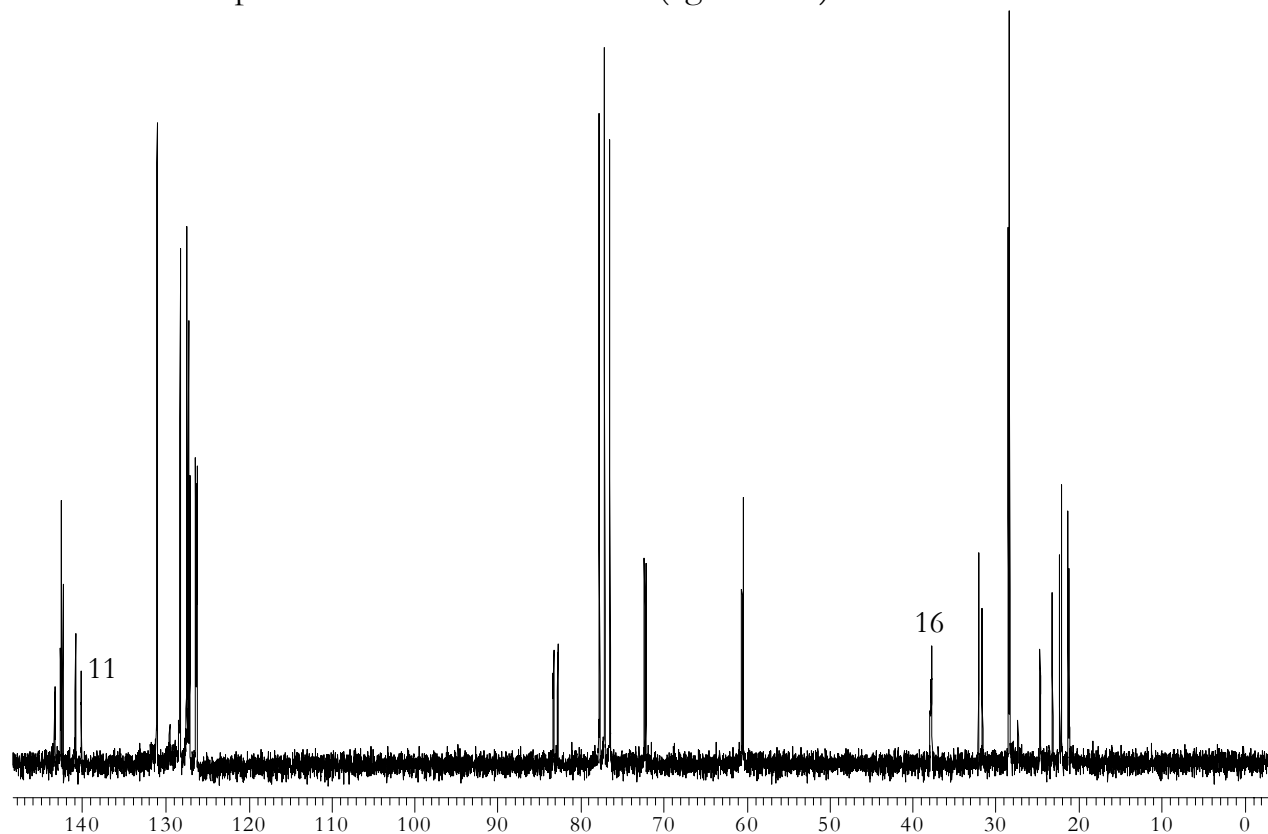
3. ^1H -NMR-Spektrum von PhEt-TEMPO **30**4. ^{13}C -NMR-Spektrum von PhEt-TEMPO **30**

5. ^1H -NMR-Spektrum von Cl-BzEt-TEMPO **54**6. ^1H -NMR-Spektrum von AS-BzEt-TEMPO **61**

7. ^1H -NMR-Spektrum von MAS-BzEt-TEMPO **60** (vgl. Nr.6)8. ^{13}C -NMR-Spektrum von MAS-BzEt-TEMPO **60**

9. ^1H -NMR-Spektrum (400MHz) von PhEt-TIPNO **46** (2 Diastereomerenpaare)10. ^{13}C -NMR-Spektrum von PhEt-TIPNO **46** (2 Diastereomerenpaare)

11. ^1H -NMR-Spektrum von HO-BzEt-TIPNO **58** (vgl. Nr. 9)12. ^{13}C -NMR-Spektrum von HO-BzEt-TIPNO **58** (vgl. Nr. 10)

13. ^1H -NMR-Spektrum von Bis-TIPNO **59** (vgl. Nr. 9)14. ^{13}C -NMR-Spektrum von Bis-TIPNO **59** (vgl. Nr. 10)

C. Verzeichnis der Abkürzungen

Ac	Acetyl
ACVS	4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure)
AIBN	α,α' -Azobisisobutyronitril
Äq.	Äquivalent
AS	Acrylsäure
ATRA	<i>atom transfer radical addition</i>
ATRP	<i>atom transfer radical polymerization</i>
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
BPO	Dibenzoylperoxid
BuA	Butylacrylat
BVPE	1,2-Bis-(4-vinyl-phenyl)-ethan
Bz	Benzyl
Cum	Cumyl
CVS	4-Cyan-valeriansäure
DBNO	Di- <i>tert</i> -butylnitroxid
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
DtBO	Di- <i>tert</i> -butylperoxid
E _A	Aktivierungsenergie
EE	Essigsäureethylester
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
FT	Fourier-Transformation
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
IBN	Isobutyronitril
IR	Infrarot
M	mol/l
M _n	zahlenmittlere Molmasse
M _r	relative Molmasse
M _w	massenmittlere Molmasse
MALDI-TOF	<i>matrix-assisted laser desorption-ionisation - time of flight</i>
MAS	Methacrylsäure
mCPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
mM	mmol/l
MMA	Methylmethacrylat

MS	Massenspektrometrie
MSA	Maleinsäureanhydrid
NMR	Kernmagnetische Resonanz
NMRP	<i>nitroxide-mediated radical polymerization</i>
NPI	N-Phenylmaleimid
PBuA	Polybutylacrylat
PD	Polydispersität
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
PMMA	Polymethylmethacrylat
pMS	<i>para</i> -Methylstyrol
ppm	<i>parts per million</i>
PRE	Persistenradikaleffekt
PS	Polystyrol
RAFT	<i>reversible addition-fragmentation chain transfer</i>
S	Styrol
SFRP	<i>stable free radical polymerization</i>
SG1	2,2,5,5-Tetramethyl-4-diethylphosphono-3-azahexan-3-oxyl
tBHPO	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
TEISO	1,1,3,3-Tetraethyl-isoindolin-2-oxyl
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl
T _g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TIPNO	2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl
TMIO	1,1,3,3-Tetramethyl-isoindolin-2-oxyl
UV	Ultraviolett
V	Vinyl
Vis	<i>visible</i>

D. Literaturverzeichnis

- [1] H.-G. Elias, Makromoleküle Bd. 3, 6. Aufl., Weinheim 2001
- [2] H.-G. Elias, Makromoleküle Bd. 1, 6. Aufl., Weinheim 1999
- [3] G. Moad, D. H. Solomon, The Chemistry of Free Radical Polymerization, Oxford 1995
- [4] T. R. Darling, T. P. Davis, M. Fryd, A. A. Gridnev, D. M. Haddleton, S. D. Ittel, R. R. Matheson jr., G. Moad, E. Rizzardo, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **38** (2000) 1706-1752
- [5] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, Chem. Rev. **101** (2001) 3661-3688
- [6] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Polymer Handbook, 4th ed., Weinheim 1999
- [7] R. Z. Greenley, J. Macromol. Sci.-Chem. **A14(4)** (1980) 445-515
- [8] J. K. Borchardt, J. Macromol. Sci.-Chem. **A22(12)** (1985) 1711-1733
- [9] R. Z. Greenley, J. Macromol. Sci.-Chem. **A14(4)** (1980) 427-443
- [10] K. Matyjaszewski, Chem. Eur. J. **5** (1999) 3095-3102
- [11] K. Matyjaszewski, J. Xia, Chem. Rev. **101** (2001) 2921-2990
- [12] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, Chem. Rev. **101** (2001) 3689-3745
- [13] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, Macromol. **31** (1998) 5559-5562
- [14] Y. K. Chong, T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, Macromol. **32** (1999) 2071-2074
- [15] D. G. Hawthorne, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, Macromol. **32** (1999) 5457-5459
- [16] R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, S. H. Thang, Macromol. **32** (1999) 6977-6980
- [17] S. Marque, C. Le Mercier, P. Tordo, H. Fischer, Macromol. **33** (2000) 4403-4410
- [18] F. A. Neugebauer, H. Fischer, C. Krieger, Angew. Chem. **101** (1989) 486-488
- [19] D. Colombani, M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen, Macromol. Rapid Commun. **18** (1997) 243-251
- [20] M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen, Acta Polym. **49** (1998) 376-378
- [21] M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen, Macromol. Chem. Phys. **199** (1998) 763-769
- [22] M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen, C. Bauer, M. Hubrich, Macromol. **31** (1998) 5223-5228
- [23] E. G. Rozantsev, Free Nitroxyl Radicals, New York 1970
- [24] A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomson, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, London 1968
- [25] E. G. Rozantsev, V. D. Sholle, Synthesis **1971** 190-202
- [26] E. G. Rozantsev, V. D. Sholle, Synthesis **1971** 401-414

- [27] J. F. W. Keana, Chem. Reviews **78** (1978) 37-64
- [28] K. Doser *in*: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) 4. Aufl. Bd. E16a Teil 1 (1990) 395-403
- [29] R.-M. Dupeyre, A. Rassat, JACS **88** (1966) 3180-3181
- [30] G. D. Mendenhall, K. U. Ingold, JACS **95** (1973) 6390-6394
- [31] G. D. Mendenhall, K. U. Ingold, JACS **95** (1973) 6395-6400
- [32] D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C. J. Hawker, JACS **121** (1999) 3904-3920
- [33] H. Wieland, K. Roth, Chem. Ber. **53** (1920) 210-231
- [34] H. Wieland, F. Kögl, Chem. Ber. **55** (1922) 1798-1803
- [35] K. H. Meyer, W. Reppe, Chem. Ber. **54** (1921) 327-337
- [36] A. Calder, A. R. Forrester, J. Chem. Soc. C (1969) 1459-1464
- [37] A. R. Forrester, S. P. Hepburn, J. Chem. Soc. C (1970) 1277-1280
- [38] A. R. Forrester, S. P. Hepburn, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I **1974** 2208-2213
- [39] A. R. Forrester, S. P. Hepburn, G. McConnachie, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I **1974** 2213-2219
- [40] M. E. Brik, Tetrahedron Lett. **36** (1995) 5519-5522
- [41] A. K. Hoffmann, A. M. Feldmann, E. Gelblum, JACS **86** (1964) 646-650
- [42] M. Iwamura, N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **40** (1967) 702-703
- [43] C. Berti, Synthesis (1983) 793-794
- [44] S. Grimaldi, J. P. Finet, A. Zeghdaoui, P. Tordo, D. Benoit, Y. Gnanou, M. Fontanille, P. Nicol, J. F. Pierson, Polym. Prepr. **38** (1997) 651-660
- [45] E. Drockenmuller, J.-M. Catala, Macromol. **35** (2002) 2461-2466
- [46] Y. Miura, N. Nakamura, I. Taniguchi, Macromol. **34** (2001) 447-455
- [47] N. R. Cameron, A. J. Reid, P. Span, S. A. F. Bon, J. J. G. S. Van Es, A. L. German, Macromol. Chem. Phys. **201** (2000) 2510-2518
- [48] S. Grimaldi, J.-P. Finet, F. Le Moigne, A. Zeghdaoui, P. Tordo, D. Benoit, M. Fontanille, Y. Gnanou, Macromol. **33** (2000) 1141-1147
- [49] S. Jousset, J.-M. Catala, Macromol. **33** (2000) 4705-4710
- [50] Y. K. Chong, F. Ercole, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, Macromol. **32** (1999) 6895-6903
- [51] S. Brinkmann-Rengel, H.-F. Sutoris, H. Weiß, Macromol. Symp. **163** (2001) 145-156
- [52] S. A. F. Bon, Debut: collected studies on nitroxide-mediated controlled radical polymerization, Eindhoven 1998
- [53] R. Andree, J. F. Kluth *in*: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) 4. Aufl. Bd. E16a Teil 1 (1990) 296-310
- [54] D. E. Bergbreiter, B. Walchuk, Macromol. **31** (1998) 6380-6388
- [55] J. M. Catala, F. Bubel, S. O. Hammouch, Macromol. **28** (1995) 8441-8443
- [56] S. O. Hammouch, J.-M. Catala, Macromol. Rapid Commun. **17** (1996) 149-154
- [57] C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devonport, Macromol. **29** (1996) 5245-5254

- [58] B. A. Howell, D. B. Priddy, I. Q. Li, P. B. Smith, P. E. Kastl, *Polym. Bull.* **37** (1996) 451-456
- [59] R. Braslau, L. C. Burrill II, M. Siano, N. Naik, R. K. Howden, L. K. Mahal, *Macromol.* **30** (1997) 6445-6450
- [60] Y. Miura, K. Hirota, H. Moto, B. Yamada, *Macromol.* **31** (1998) 4659-4661
- [61] Y. Miura, K. Hirota, H. Moto, B. Yamada, *Macromol.* **32** (1999) 8356-8362
- [62] W. G. Skene, J. C. Scaiano, G. P. A. Yap, *Macromol.* **33** (2000) 3536-3542
- [63] T. J. Connolly, M. V. Baldoví, N. Mohtat, J. C. Scaiano, *Tetrahedron Lett.* **37** (1996) 4919-4922
- [64] S. P. Cresidio, F. Aldabbagh, W. K. Busfield, I. D. Jenkins, S. H. Thang, C. Zayas-Holdsworth, P. B. Zetterlund, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **39** (2001) 1232-1241
- [65] K. Matyjaszewski, B. E. Woodworth, X. Zhang, S. G. Gaynor, Z. Metzner, *Macromol.* **31** (1998) 5955-5957
- [66] J. Dao, D. Benoit, C. J. Hawker, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **36** (1998) 2161-2167
- [67] M. V. Ciriano, H.-G. Korth, W. B. van Scheppingen, P. Mulder, *JACS* **121** (1999) 6375-6381
- [68] W. G. Skene, S. T. Belt, T. J. Connolly, P. Hahn, J. C. Scaiano, *Macromol.* **31** (1998) 9103-9105
- [69] S. Marque, C. Le Mercier, P. Tordo, H. Fischer, *Macromol.* **33** (2000) 4403-4410
- [70] S. Marque, H. Fischer, E. Baier, A. Studer, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 1146-1156
- [71] T. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Miyamoto, *Macromol.* **29** (1996) 6393-6398
- [72] H. Fischer, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **37** (1999) 1885-1901
- [73] T. Fukuda, A. Goto, K. Ohno, *Macromol. Rapid Commun.* **21** (2000) 151-165
- [74] M. Souaille, H. Fischer, *Macromol.* **33** (2000) 7378-7394
- [75] H. Fischer, *Chem. Rev.* **101** (2001) 3581-3610
- [76] C. H. Han, Dissertation, Clausthal 1998
- [77] M. Baumann, Dissertation, Clausthal 2001
- [78] S. Butz, Dissertation, Clausthal 1999
- [79] H. Baethge, Dissertation, Clausthal 1999
- [80] K. A. Davis, K. Matyjaszewski, *Adv. Polym. Sci.* **159** (2002) 1-169
- [81] C. Burguière, M.-A. Dourges, B. Charleux, J.-P. Vairon, *Macromol.* **32** (1999) 3883-3890
- [82] M. Souaille, H. Fischer, *Macromol.* **34** (2001) 2830-2838
- [83] E. Harth, C. J. Hawker, W. Fan, R. M. Waymouth, *Macromol.* **34** (2001) 3856-3862
- [84] S. Robin, O. Guerret, J.-L. Couturier, R. Pirri, Y. Gnanou, *Macromol.* **35** (2002) 3844-3848

- [85] D. Benoit, E. Harth, P. Fox, R. M. Waymouth, C. J. Hawker, *Macromol.* **33** (2000) 363-370
- [86] M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen, N. Pinhal, M. Hubrich, *Acta Polymer.* **47** (1996) 276-279
- [87] A. I. Roland, Dissertation, Clausthal 2001
- [88] A. I. Roland, G. Schmidt-Naake, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **58-59** (2001) 143-154
- [89] H.-G. Elias, *Makromoleküle Bd. 2*, 6. Aufl., Weinheim 2001
- [90] C. J. Hawker, *Angew. Chem.* **107** (1995) 1623-1627
- [91] C. H. Han, M. Drache, H. Baethge, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Chem. Phys.* **200** (1999) 1779-1783
- [92] M. Baumann, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Chem. Phys.* **201** (2000) 2751-2755
- [93] H. Baethge, S. Butz, C. H. Han, G. Schmidt-Naake, *Angew. Makromol. Chem.* **267** (1999) 52-56
- [94] S. Butz, H. Baethge, G. Schmidt-Naake, *Angew. Makromol. Chem.* **270** (1999) 42-48
- [95] S. Butz, H. Baethge, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Chem. Phys.* **201** (2000) 2143-2151
- [96] M. Baumann, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Chem. Phys.* **202** (2001) 2727-2731
- [97] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, *Organikum*, 19. Aufl., Leipzig 1993
- [98] M. Rodlert, E. Harth, I. Rees, C. J. Hawker, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **38** (2000) 4749-4763
- [99] P. Lacroix-Desmazes, J.-F. Lutz, B. Boutevin, *Macromol. Chem. Phys.* **201** (2000) 662-669
- [100] S. Robin, Y. Gnanou, *Macromol. Symp.* **165** (2001) 43-53
- [101] C. Farcet, B. Charleux, R. Pirri, *Macromol.* **34** (2001) 3823-3826
- [102] J.-F. Lutz, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, *Macromol. Rapid Commun.* **22** (2001) 189-193
- [103] S. Robin, O. Guerret, J.-L. Couturier, Y. Gnanou, *Macromol.* **35** (2002) 2481-2486
- [104] L. Cardellini, L. Greci, G. Tosi, *Synth. Commun.* **22** (1992) 201-207
- [105] *Chem. Abs.* 76 (1972) 3540f
- [106] F. A. Neugebauer, H. Fischer, S. Bamberger, H. O. Smith, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2694-2713
- [107] F. A. Neugebauer, H. Fischer, *Angew. Chem.* **83** (1971) 756
- [108] F. A. Neugebauer, H. Fischer, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2686-2693
- [109] N. Kuhn, M. Schulten, R. Boese, D. Bläser, *Z. Naturforsch.* **46b** (1991) 1503-1508
- [110] M. E. Brik, *Tetrahedron Lett.* **36** (1995) 5519-5522

- [111] C. H. Han, M. Drache, G. Schmidt-Naake, *Angew. Makromol. Chem.* **264** (1999) 73-81
- [112] W. Devonport, L. Michalak, E. Malmström, M. Mate, B. Kurdi, C. J. Hawker, G. G. Barclay, R. Sinta, *Macromol.* **30** (1997) 1929-1934
- [113] G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 1165-1168
- [114] R. K. Jensen, S. Korcek, M. Zinbo, J. L. Gerlock, *J. Org. Chem.* **60** (1995) 5396-5400
- [115] W.-J. Zhou, Y.-L. Hsieh, L. M. Pratt, T. E. Patten, *Polym. Bull.* **46** (2001) 43-50
- [116] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Aufl., Stuttgart 1998
- [117] D. J. Gravert, K. D. Janda, *Tetrahedron Lett.* **39** (1998) 1513-1516
- [118] I. Q. Li, B. A. Howell, R. A. Koster, D. B. Priddy, *Macromol.* **29** (1996) 8554-8555
- [119] C. Linde, M. Arnold, P.-O. Norrby, B. Åkermark, *Angew. Chem.* **109** (1997) 1802-1803
- [120] T. Linker, *Angew. Chem.* **109** (1997) 2150-2152
- [121] W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 2296-2298
- [122] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *JACS* **113** (1991) 7063-7064
- [123] J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **59** (1994) 1939-1942
- [124] L. J. Boucher, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36** (1974) 531-536
- [125] W.-H. Li, K. Li, H. D. H. Stöver, A. E. Hamielec, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **32** (1994) 2023-2027
- [126] S. Holmberg, J. H. Näsman, F. Sundholm, *Polym. Adv. Technol.* **9** (1999) 121-127
- [127] L. A. Paquette, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 7, Chichester 1995
- [128] R. N. Haward, *Trans. Faraday Soc.* **46** (1950) 204-210
- [129] B. Baysal, A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci.* **8** (1952) 529-541
- [130] B. H. Zimm, J. K. Bragg, *J. Polym. Sci.* **9** (1952) 476-478
- [131] K. E. Russell, A. V. Tobolsky, *JACS* **76** (1954) 395-399
- [132] C. G. Overberger, M. Lapkin, *JACS* **77** (1955) 4651-4657
- [133] W. Hahn, A. Fischer, *Makromol. Chem.* **16** (1955) 39-49
- [134] W. Hahn, A. Fischer, *Makromol. Chem.* **21** (1956) 106-112
- [135] C. G. Overberger, I. Tashlick, M. Bernstein, R. G. Hiskey, *JACS* **80** (1958) 6556-6561